

Los equilibrios de las sales en solución acuosa

INTRODUCCIÓN

EL conocimiento de las leyes que rigen el equilibrio de las sales en solución, es de una gran importancia para la práctica. Cualquiera reacción que se efectúa en solución, se rige por estas leyes y la única manera de poder dirigir estas reacciones consiste en buscar las condiciones más adecuadas que la teoría nos da a conocer. Tal finalidad desgraciadamente no siempre se puede conseguir en la práctica. El gran número de sales presentes complica mucho los equilibrios que se producen, aumentando las posibilidades de variación en forma desproporcionada y no ha sido posible determinar experimentalmente todas estas variaciones.

No obstante, el trabajo hecho hasta ahora es bastante importante y da buenos resultados prácticos.

La primera industria a la cual se han aplicado las leyes del equilibrio era la de las sales potásicas, y los métodos experimentales y la representación gráfica se han desarrollado a medida que los estudios referentes a esta industria se han llevado a efecto.

En la industria del salitre se tiene otro caso en el cual la aplicación de estas leyes es de suma importancia. Especialmente el desarrollo de métodos industriales que trabajan a temperaturas inferiores a la temperatura de ebullición. (Procedimiento Guggenheim) ha aumentado enormemente la necesidad de conocer los equilibrios a diferentes temperaturas. Sólo con tales conocimientos es posible aplicar con éxito a las diferentes clases de caliche los métodos modernos de elaboración.

El trabajo que va a continuación no puede ser completo. Es claro que cada caso especial necesitará su estudio y lo único que se persigue en la presente publicación es enseñar la aplicación de los métodos de investigación, ilustrándolos con ejemplos de la práctica.

En cuanto a los métodos de representación gráfica que se emplean, se ha elegido principalmente el del triángulo. No hay naturalmente una diferencia de fondo entre las diferentes formas de representación gráfica y he elegido el método que a mí me parece el más sencillo. No obstante para facilitar la comprensión de otros trabajos análogos he hecho alusión en ciertos casos a formas distintas de representación.

PRIMERA PARTE

DEFINICIONES

Los sistemas que nos van a ocupar se componen de una solución en contacto con una o varias sales sólidas. Además queda presente en todos los casos el vapor de agua a la presión que corresponde a la temperatura y la concentración de la solución que nos ocupa.

La base de todas las consideraciones que se refieren a nuestro tema es la regla de las fases encontrada por Gibbs en el año 1874. Esta regla establece una relación entre el número de componentes que forman un sistema por una parte, la suma de las fases en las cuales pueden aparecer estos componentes y el número posible de libertades del sistema por otra parte. Se expresa esta regla por la ecuación siguiente: Componentes más dos = fases más libertades. Tratamos primero de definir estas diferentes nociones.

Los componentes que forman un sistema son las sustancias más simples, en los cuales se pueden separar los compuestos existentes bajo las condiciones especiales de que se trata. Explicamos esto en un ejemplo. Un sistema formado por una solución acuosa de cloruro de sodio se podrá considerar como formado de los componentes «agua» y «cloruro de sodio». Es cierto que estos componentes no son las sustancias más simples posibles, puesto que el agua se podría separar en hidrógeno y oxígeno y el cloruro de sodio en cloro y sodio. Pero tales separaciones no ocurren en las condiciones normales, es decir, mientras que se mantiene la solución acuosa. Sería pues una complicación inútil considerar a estos elementos como a los componentes del sistema en este caso mientras que en otros puede ser muy necesario recurrir a ellos.

Como fases de un sistema se consideran todas las partes que están separadas de las otras partes por superficies de límites. Tales superficies de límites no existen en el estado gaseoso. Los gases son completamente miscibles y así sólo puede haber una fase gaseosa. Lo mismo sucede con el estado líquido si nos limitamos a considerar soluciones acuosas. También sólo hay una fase líquida, puesto que las diferentes soluciones acuosas se mezclan en todas las proporciones. No es así en lo que se refiere al estado sólido. La miscibilidad es mucho más restringida, a pesar de que no deja de existir. Soluciones en el estado sólido (cristales mixtos) se producen frecuentemente cuando las sustancias de que se trata tienen propiedades similares en cuanto a la forma externa en la cual cristalizan. Pero aun en tales casos la miscibilidad por lo general no es completa sino limitada. Por consiguiente, cada sustancia sólida por lo general forma su fase propia y hay, a lo menos, tantas fases sólidas como número de componentes. Esto no quiere decir que todas estas fases sólidas pueden existir simultáneamente y la regla de las fases justamente nos permite decidir cómo depende el número de fases existentes de las condiciones exteriores a las cuales se somete nuestro sistema.

Estas condiciones en cuanto puedan variarse independientemente sin alterar el sistema, es decir, sin que cambie el número de fases presentes, forman las libertades del sistema. Son en primer lugar la temperatura T , la presión P a las cuales está sometido nuestro sistema y su volumen (v). Si sólo existe una componente, estas condi-

ciones son las únicas que necesitamos considerar y de ellas sólo dos pueden ser libertades independientes. Para cada substancia existe tanto en el estado sólido como en el líquido y gaseoso una ecuación que fija una relación entre la temperatura, la presión y el volumen, de tal manera que una elección independiente de dos de estas variables basta para fijar la tercera, cuando existe una sola fase.

El número máximo de libertades posibles así, resulta igual dos en este caso. Se comprueba pues en este ejemplo especial que el número de fases (f) más el de libertades (l) es igual a 3 o bien igual al número de componentes más 2.

El número de libertades disminuye cuando hay más que una fase, puesto que existen además ecuaciones que se refieren a las transformaciones entre las fases y que contienen las mismas variables de temperatura y presión. Por ejemplo: Cada substancia líquida tiene a una temperatura dada una presión definida que ya no puede fijarse independientemente. Una segunda fase disminuye así el número de libertades en una unidad, una tercera fase le quita otra unidad y reduce este número así a cero. Pero en todos los casos se cumple la ecuación de que: f más l es igual n más 2.

Ahora, si el número de componentes aumenta a dos, a nuestras variables: presión, temperatura y volumen hay que agregar la concentración (c), es decir, la relación entre las cantidades de las dos substancias presentes. De estas cuatro condiciones (variables) a lo sumo solo 3 pueden ser independientes, puesto que en cada fase debe existir nuevamente una ecuación entre p , v y T . Así el número máximo de variables independientes en presencia de una sola fase es tres y nuevamente se cumple nuestra ecuación de que el número de componentes (2) más dos es igual al número de fases (1) más las variables independientes, (3). En presencia de dos fases el número de variables independientes tiene que disminuir en uno, puesto que nuevamente existe una ecuación que se refiere a la transformación de una de las fases en la otra y que contiene como variables: presión, temperatura y concentraciones. La suma de libertades y de fases queda nuevamente constante, igual al número de componentes más dos. Agregando una tercera fase queda todavía una libertad, disminuyendo su número por la existencia de otra nueva ecuación, entre las variables p , T y las concentraciones en dos de las fases. Por fin resulta que en presencia de 4 fases en un sistema de dos componentes desaparecen las libertades, quedando determinado todas las condiciones del sistema. Podríamos extender estas consideraciones a un sistema de tres o más componentes, siempre tendremos el mismo resultado resumido en la ecuación citada y haremos aplicación de ella en una serie de ejemplos.

Mientras que no hay dificultad en fijar las unidades en las cuales se miden temperatura y presión, existe cierta libertad en cuanto a unidades en las cuales se miden las otras variables, que son las concentraciones. En soluciones acuosas se pueden usar diferentes definiciones de su valor.

1) Grs. del cuerpo disuelto por 100 grs. de la solución. Por ciento de peso (c_1).

2) Moléculas grs. disueltas por 1000 moléculas grs. de agua: Concentración molecular c_m . Se puede fácilmente calcular c_m , del valor de c .

Ejemplo:

Calcúlese la composición molecular de la siguiente solución:

15g. MgCl_2
 4g. MgSO_4
 11g. Na_2SO_4
 70g. H_2O

1000 moléculas gramos de agua pesan 18020 g.

Hay que calcular, pues, primero los gramos de las diferentes sales por 18020 g. de agua. Son:

$$\text{MgCl}_2 \quad \frac{15}{70} \quad 18020$$

$$\text{MgSO}_4 \quad \frac{4}{70} \quad 18020$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \frac{11}{70} \quad 18020$$

En seguida hay que dividir estos números por el peso molecular de las sales que es para el

$$\text{MgCl}_2 \quad 95,3$$

$$\text{MgSO}_4 \quad 120,3$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 142$$

Así resultan las concentraciones moleculares:

$$\text{MgCl}_2 \quad \frac{15 \cdot 18020}{70 \cdot 95,3} = 40,5$$

$$\text{MgSO}_4 \quad \frac{4 \cdot 18020}{70 \cdot 120,3} = 8,55$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \frac{11 \cdot 18020}{70 \cdot 142} = 19,9$$

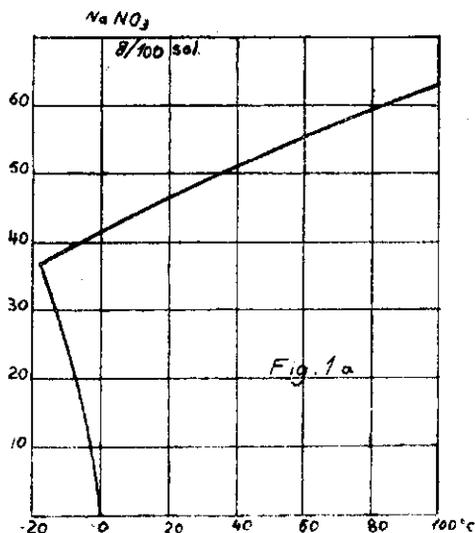
3) Además se puede definir la solubilidad también en gramos por 100 gr. de agua. Llamamos c_2 esta concentración, entonces se puede relacionar con c_m por la fórmula:

$$c_m = \frac{c_2 \cdot 18020}{M \cdot 100} = \frac{c_2}{M} \cdot 180,2$$
 puesto que $\frac{c_2}{M}$ es el número de moléculas por 100 gr. de agua y este valor multiplicado por 180,2 da el número de moléculas disueltas por 18020 g. de agua o por 1000 moléculas de éste. Por otra parte se relaciona c_1 y c_2 por la fórmula $c_1 = \frac{100 \cdot c_2}{100 + c_2}$ como se puede verificar fácilmente. Nosotros vamos a emplear casi únicamente c_1 y c_m .

SEGUNDA PARTE

SISTEMAS BINARIOS

PRIMER EJEMPLO. NaNO_3 —agua.—Haremos la demostración gráfica en un diagrama, eligiendo como ordenadas las concentraciones y como abscisas las temperaturas.



Se eligen estas dos variables y no una de ellas y la presión, puesto que la influencia de la presión en sistemas que se componen sólo de sustancias sólidas y líquidas es muy pequeña. Tales sistemas se llaman *sistemas condensados* y es prácticamente indiferente si se consideran a la presión atmosférica o lo que sería más exacto, a la presión de vapor de las soluciones. Se obtiene la curva de solubilidad o la «politerma» del sistema saturado en NaNO_3 .

Figuras 1 a y 1 b. Las fases posibles del sistema son vapor (v) solución (sol) hielo (h) y el NaNO_3 sólido.

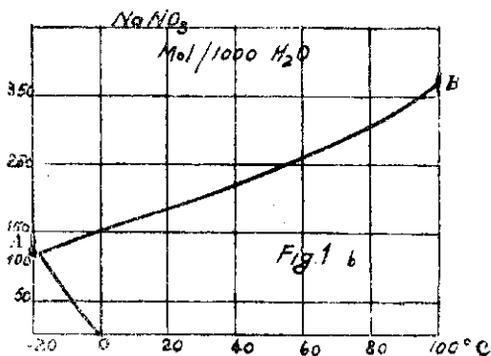
En la figura (a) se mide la concentración en g. por 100 g. de solución. La ordenada 100 corresponde pues al nitrato de sodio puro y la línea de saturación termina cuando cruza esta ordenada, lo que se efectúa teóricamente a la temperatura de fusión del NaNO_3 . Prácticamente no se puede llegar hasta esta temperatura, puesto que es superior a la temperatura crítica del agua.

En la figura (b) se mide la concentración en moles (moléculas gramos) por 1000 moles de agua.

Al nitrato de sodio puro corresponde pues una ordenada infinitamente grande. Debido a esta diferencia se explica también la distinta forma de las curvas en las dos figuras.

Este sistema es especialmente sencillo, puesto que los cuerpos sólidos sólo existen en forma separada, sin formar compuestos.

Estas dos fases sólidas, el hielo (agua sólida) y el nitrato sólido por esto sólo existen conjuntamente en un solo punto que queda marcado en las figuras por la le-



tra A. Debajo de 0°C hay en realidad dos soluciones saturadas. La curva OA representa una de ellas. Se trata de las temperaturas y concentraciones de soluciones que están en equilibrio con agua sódida (hielo). La curva AB por otra parte representa las soluciones saturadas en nitrato, que a las temperaturas indicadas precipitan el nitrato sólido. El punto A, que pertenece a ambas curvas se llama el punto entéctico o criohidrático, la mezcla correspondiente al entéctico o criohidrato. Se le designa por lo general como punto triple porque en él coinciden las dos fases sólidas y la fase líquida. En realidad es un punto cuádruple, puesto que a las fases mencionadas hay que agregar el vapor como cuarta fase existente. Siendo que el sistema se compone de 2 componentes, la regla de las fases no nos deja ninguna libertad en caso de la existencia de 4 fases, como ocurre en este punto. En realidad, hay una sola composición, una sola temperatura y una sola presión que deben cumplirse para poder encontrar el sistema en esta condición. Ninguna de estas variables se puede elegir y por esto se habla también de un punto o un sistema invariante.

SEGUNDO EJEMPLO. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (Fig. 2).—Las fases posibles son: Na_2SO_4 (anhidro), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (sal glauber), el hielo (h) la solución (sol) y el vapor de agua (v). La regla de las fases dice que $n+2$ igual $f+1$, n (componentes) son iguales a 2, siendo f igual fases, 1 igual libertades resulta f igual $4-1$. Esta fórmula expresa nuevamente que sólo pueden coexistir 4 fases y que en tal caso no hay posibilidades de variar libremente las condiciones del sistema. Tal sistema como hemos dicho se llama invariante y hay por consiguiente sólo puntos en el diagrama que pueden corresponder a la coexistencia de 4 fases. Pero en este sistema no hay, como en el anterior, sólo una posibilidad, sino que existen dos. Son dos puntos cuádruples dados en nuestro caso por la coexistencia de las fases.

- 1) v, sol, h, y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ punto entéctico. Temperatura $-1,20$ debajo 0°C .
- 2) v, sol, Na_2SO_4 (anhidro) y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. punto de transición del sulfato de sodio hidratado en el anhidro). Temperatura $= +32,4^{\circ}\text{C}$. La tercera posibilidad.
- 3) vapor, solución, hielo y Na_2SO_4 (anhidro) teóricamente posible no es realizable.

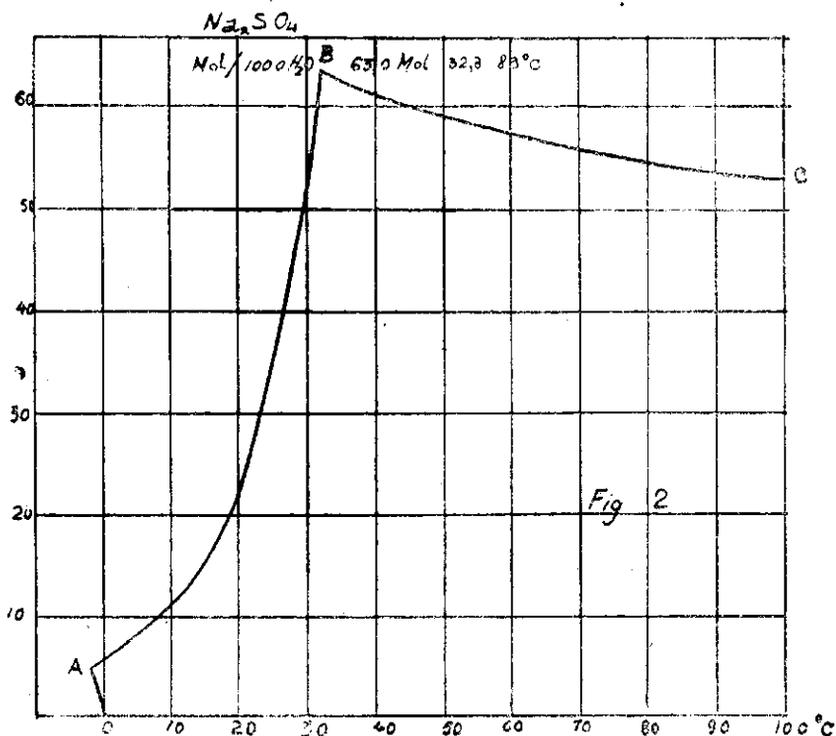
Si se hace variar a las temperaturas indicadas, una de las variables—temperatura, concentración o presión—desaparece una de las fases, el sistema ahora resulta monovariante y pueden coexistir 3 fases a saber: 1.º vapor, solución, hielo; 2.º vapor, solución, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; 3.º vapor, solución, Na_2SO_4 anhidro. Las líneas en el diagrama OA, AB, y BC representan el sistema en las condiciones 1, 2 y 3, respectivamente.

Por fin hay sólo un equilibrio bivariente. Vapor y soluciones (no saturadas) representado por el área entre las líneas OABC y el eje de las abscisas.

La transformación de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ en Na_2SO_4 anhidro requiere calor, la reacción inversa lo produce y por esto se mantiene constante la temperatura durante la transformación hasta que desaparece una de las dos fases sólidas.

Es interesante observar la composición de la solución en el punto cuádruple (a $32,4^{\circ}$) que es de 33,2% Na_2SO_4 más 66,8% H_2O . Por otra parte, la composición del sulfato hidratado es de 44,1% de Na_2SO_4 anhidro más 55,9% H_2O . Esto quiere

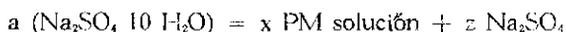
decir que al calentar el hidrato a $32,4^\circ$ éste se transformará en solución y en Na_2SO_4 anhidro sólido. No se trata pues de una temperatura verdadera de fusión, a pesar de que se habla por lo general de tal fenómeno. Solución saturada y sal, al llegar a la temperatura de transición del sulfato hidratado en sulfato anhidro tienen composición distinta, se dice que son «incongruentes».



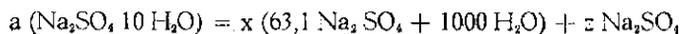
Podemos calcular las cantidades de sal sólida y de solución que se forman al llegar a la temperatura de $32,4^\circ$ partiendo de hidrato sólido. Haremos este cálculo en moléculas gramos. A $66,8 \text{ g H}_2\text{O}$ corresponden $33,2 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ en la solución, a $18020 \text{ H}_2\text{O}$ (1000 moles) corresponden $8960 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ ó $\frac{8960}{142} = 63,1 \text{ mol. gr.}$

La composición de la solución se puede escribir pues $63,1 \text{ mol. gr. Na}_2\text{SO}_4 + 1000 \text{ H}_2\text{O}$. Esta cantidad de solución se llama 1 PM (1 parte molecular), la que comprende 26980 grs. igual a 18020 grs. de agua más 8960 grs. de Na_2SO_4 .

Tenemos así como fórmula general para la descomposición de $-a-$ mol., gramos de sal hidratada la siguiente ecuación.



reemplazando valores se obtiene:



Esta ecuación tiene que ser válida tanto para el Na_2SO_4 como para el agua. Se puede descomponer pues en las dos ecuaciones siguientes:

$$a = 63,1 x + z$$

$$y \quad 10a = 1000 x$$

Fijamos el valor de $-x-$ ahora igual uno, es decir, buscamos la cantidad de sulfato hidratado que nos da 1 PM. de solución. Tenemos entonces:

$$a = 63,1 + z$$

$$y \quad 10a = 1000$$

de lo que resultan los valores de

$$a = 100 \quad \text{y de} \quad z = 36,9$$

Se obtiene pues el resultado siguiente. Si se calientan 100 mol. gr. de sal glauber a $32,4^\circ$ se forman 36,9 mol. gramos de tenardita (sulfato anhidro) y una solución que contiene 1000 mol gr. de H_2O y 63,1 mol gr. de Na_2SO_4 . Siendo 142 el peso molecular del Na_2SO_4 y 322 el del $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, tenemos en gramos que 32200 g de Na_2SO_4 10 H_2O forman 36,9 . 142 = 5240 g de Na_2SO_4 (sólidos) y 26980 g de solución.

Nuestro diagrama nos permite hacer una serie de otros cálculos, Consideramos otro ejemplo: ¿Cuánta sal de glauber se precipita al enfriar la solución saturada a $32,4^\circ$ hasta 0° , cuando a 0° la solución saturada tiene la composición siguiente 4,49% Na_2SO_4 y 95,51% H_2O ?

Para este cálculo tenemos que tomar en cuenta que 1 PM. de la solución a $32,4^\circ$ (63,1 Na_2SO_4 + 1000 H_2O) forman $x \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ más z PM., solución de 0°C .

1 PM. de esta solución a 0°C contiene

$$\frac{4,49 \cdot 18020}{95,51 \cdot 142} = 6,0 \text{ mol. gr. Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{y } 1000 \text{ mol. gr. H}_2\text{O}$$

Nuestra ecuación es por consiguiente:



de lo que se deduce:

$$1000 = 10 x + 1000 z$$

$$\text{y } 63,1 = x + 6,0 z$$

$$\text{y por fin:} \quad z = 0,392 \quad \text{y} \quad x = 60,78$$

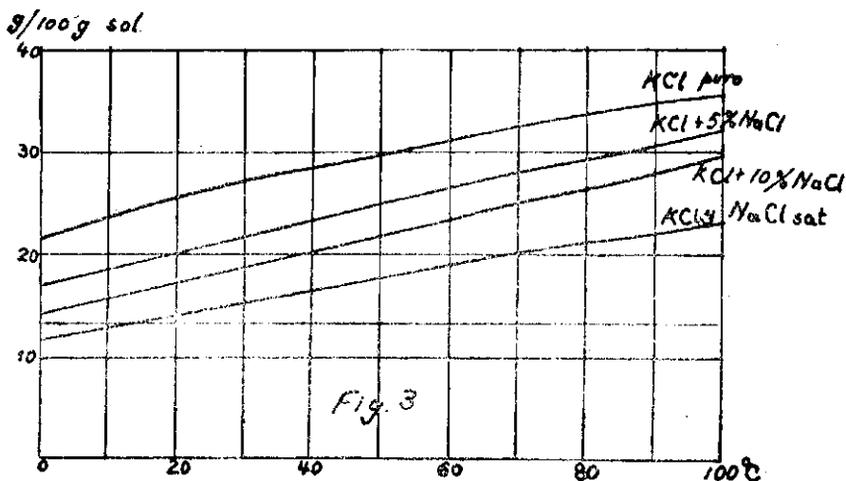
Es decir de 26980 g. de solución (1 PM) a $32,4^{\circ}\text{C}$ se forman 60,78 . 322 igual 19545 g. de sal de glauber y 7435 g. de solución.

Del total de la sal glauber presente al principio (63,1 mol. gr.) se precipitan 60,78 mol. gr. o bien el 96,2%.

III. SISTEMAS TERNARIOS FORMADOS DE DOS SALES Y DE AGUA

TÉRCER EJEMPLO. $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$.—Según las reglas de las fases se obtiene: 1 (libertades) igual 5-f (fases). En presencia de dos fases (vapor y solución por ejemplo) hay pues tres libertades, es decir 3 variables independientes, las que pueden ser: la temperatura y las concentraciones de las dos sales. Por consiguiente se necesita un modelo tridimensional para describir el sistema en forma completa.

Si se quiere usar sólo el plano, hay que fijar una de las variables, por ejemplo: la concentración de una de las sales. Así se obtienen politermas del cloruro de potasio en

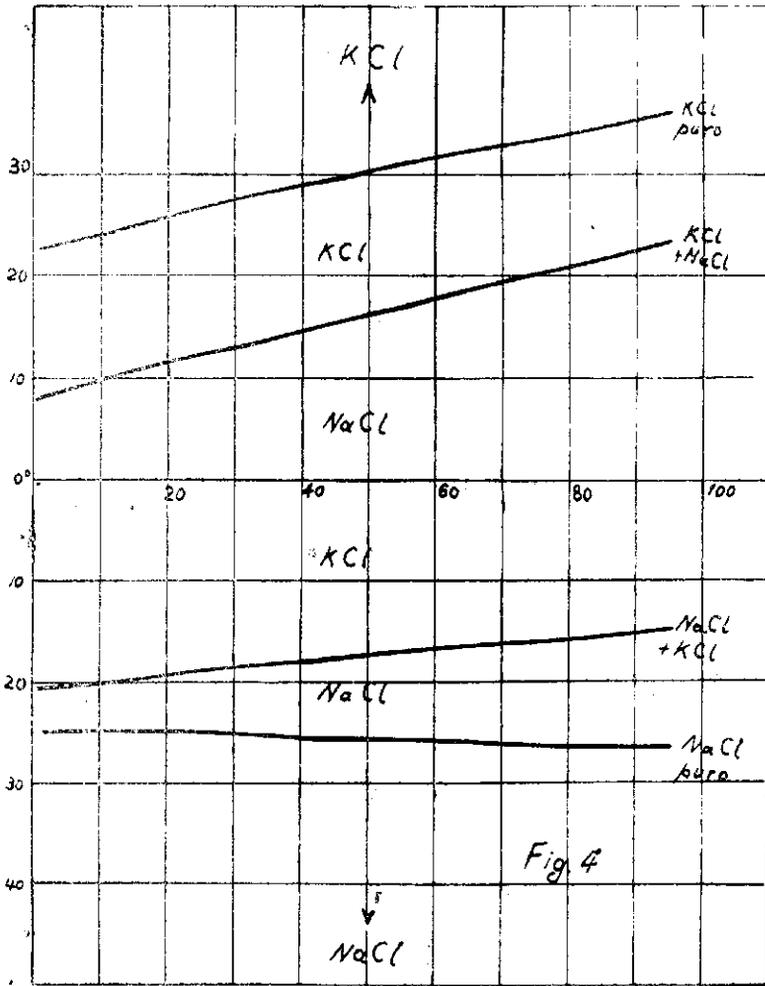


soluciones que contienen ciertas cantidades de cloruro de sodio. La figura 3 representa tales politermas del KCl para soluciones que contienen 0, 5 y 10% de NaCl y por fin una politerma que se refiere a soluciones saturadas en ambas sales. La figura 4 contiene las politermas extremas para ambas sales, es decir, por una parte las solubilidades en agua pura y por otra parte las solubilidades de una sal en agua que al mismo tiempo está saturada en la otra sal.

Por otra parte se puede fijar la temperatura y se pueden expresar para una temperatura dada en el plano, todas las concentraciones de las soluciones saturadas en una de las sales cuando varía la concentración de la otra. Así se obtiene la «isoterma» del sistema. Para cada temperatura existe una isoterma y el conjunto de ellas—en el espacio—formará por consiguiente la politerma completa.

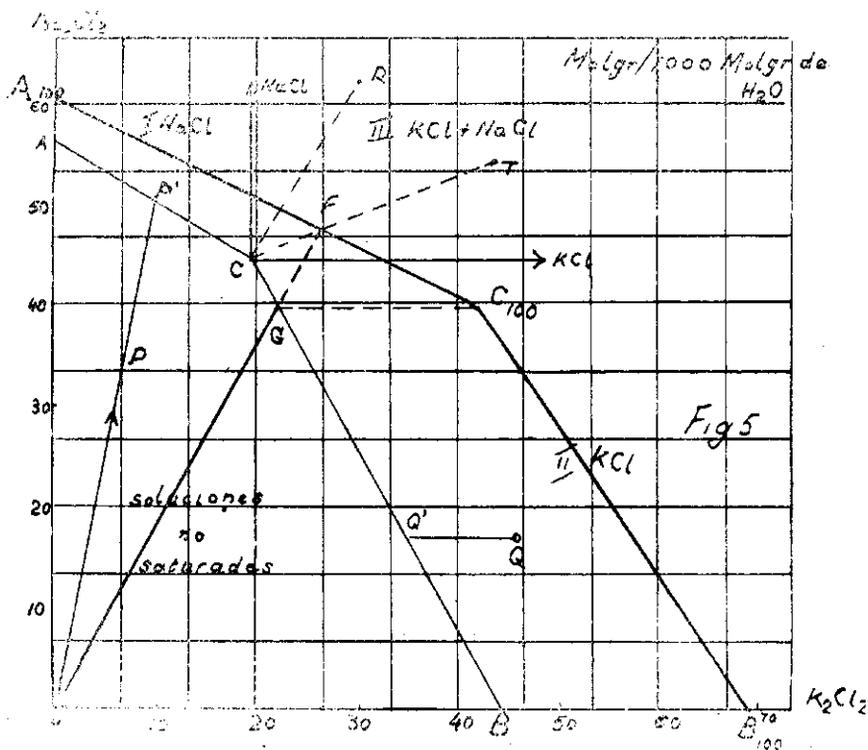
En la construcción de la isoterma se puede nuevamente elegir la forma en la cual se expresan las concentraciones.

En la figura 5, cuyas líneas delgadas se refieren a la temperatura de 25° C, se han usado los valores de c_m , es decir, moléculas gramos de sales por mil moléculas



gramos de agua. Las ordenadas se refieren al NaCl, las abscisas al KCl. Los puntos A y B representan las soluciones saturadas en NaCl y KCl puros, respectivamente. Agregando a la solución A (55,5 mol. gr. de Na_2Cl_2 más 1000 mol. gr. H_2O) (1),

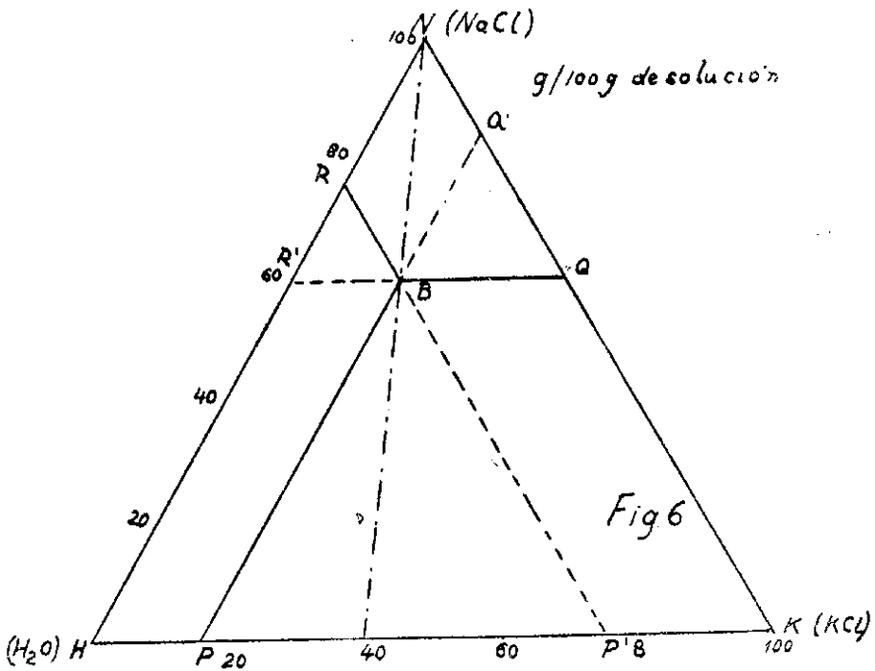
(1) Se emplea para los cloruros de sodio y de potasio las fórmulas Na_2Cl_2 y K_2Cl_2 para facilitar los cálculos en casos análogos en los cuales los sistemas tratados contienen iones bivalentes como Mg'' y SO_4'' .



cantidades crecientes de KCl, se precipita NaCl y la composición de la solución varía a lo largo de la línea A C. Por otra parte, la solubilidad del KCl puro - punto B de la figura con 44,0 Mol. gr. de K_2Cl_2 y 1000 Mol. gr. de H_2O - disminuye al agregar NaCl y la composición de las soluciones saturadas varía a lo largo de la curva B C. El punto C que pertenece a las dos curvas, representa por consiguiente la solución saturada, tanto en Na Cl, como en KCl, o bien la solución que está en equilibrio con las dos sales sólidas. Tenemos en este punto 2 fases sólidas, 1 fase líquida y una fase gaseosa. Siendo que el sistema tiene 3 componentes KCl, NaCl, H_2O , el número de libertades (l) en el punto C es igual a $5 - 4$ igual 1. Es decir el valor de una de las variables puede cambiarse sin que desaparezcan las cuatro fases. Esto es en concordancia con lo dicho de que para cada temperatura existe una isoterma diferente. Por otra parte se deduce también que variando la presión de vapor y manteniendo la temperatura, las concentraciones de las sales en la solución saturada en ambas sales deben variar. Afortunadamente la influencia de la presión es tan pequeña que no hay necesidad de tomarla en cuenta.

Para la representación gráfica de tales sistemas de 3 componentes se puede seguir también otro método, usando en vez de las coordenadas rectangulares un triángulo equilátero. En tal triángulo la suma de las longitudes de las 3 coordenadas de cada punto, siempre es la misma, es decir, igual al largo de una cara. Eligiendo ahora este largo igual 100, resulta que las tres coordenadas de un punto son proporcionales

a los porcentajes de los 3 componentes. En la figura 6 por ejemplo, los puntos H, N y K representan 100% de H_2O , NaCl y KCl respectivamente. Los puntos de las caras representan mezclas de 2 componentes. Por ejemplo, el punto P corresponde a una mezcla de 85 partes de H_2O y 15 partes KCl. Los puntos en la línea PB representan mezclas que contienen la misma cantidad de KCl, pero la cantidad de agua baja a medida que entramos al interior del triángulo, acercándonos al punto N. El punto B por ejemplo, representa una mezcla de 60 partes de NaCl (largo de la línea BP' o HR') de 24 partes de H_2O (largo de la línea BQ, o RN o BQ') y de 16 partes de KCl (largo de la línea BR, BR' o RR'). La suma de las tres coordenadas es nuevamente 100 como lo hemos dicho.



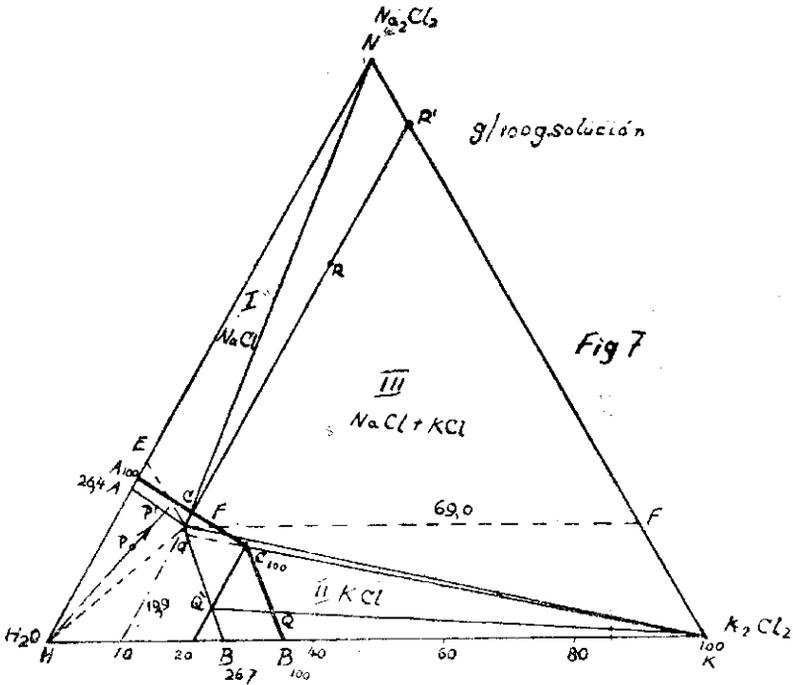
Consideramos todavía la línea que pasa por el punto B y una de las esquinas, por ejemplo el punto, N. En esta línea la relación entre KCl y H_2O es constante, igual a 40 partes de KCl a 60 partes de H_2O y sólo las cantidades absolutas de estas componentes bajan al acercarse al punto N.

Como se desprende de lo dicho, las coordenadas triangulares se prestan especialmente bien para el caso en el cual las concentraciones se expresan en gramos por 100 g de solución. Buscamos en este diagrama las líneas de saturación del sistema. Las soluciones saturadas en NaCl puros y en las dos sales a $25^\circ C$ tienen las siguientes composiciones en por cientos de pesos (fig. 7):

- A 26,4% NaCl y 73,6% H_2O ;
- B 26,7% KCl 73,3% H_2O .
- C 19,9% NaCl, 11,1%, KCl y 69,0 H_2O .

La construcción de los puntos A y B no ofrece dificultades, sólo hay que tomar en cuenta que los puntos H, N y K corresponden a 100 partes de agua, NaCl y KCl respectivamente. Para encontrar el punto C, buscamos primero en la línea H. K. el punto que corresponde a 11,1 partes de KCl. Desde este punto D trazamos una paralela a la cara HN y en ésta medimos el largo 19,9 llegando así al punto C. Sus coordenadas son las líneas CD, CE y CF, con las longitudes 19,9, 11,1 y 69,0 respectivamente

La línea ACB representa exactamente como en la figura 5 las soluciones saturadas. La línea AC, las soluciones de NaCl con cantidades crecientes de KCl, la



línea BC las soluciones de KCl con cantidades crecientes de NaCl, y en el punto C tenemos la solución saturada en ambas sales, es decir, la que está en equilibrio tanto con KCl como con NaCl.

El plano de la figura HACB contiene los puntos que representan sistemas más ricos en agua, es decir, las soluciones no saturadas, como en la figura 5.

Para saber como varía la composición de tal solución, representada por ejemplo por el punto P_0 , cuando se evapora, manteniendo constante la temperatura, tenemos que trazar la línea HP y prolongarla más allá del punto P. Todos los puntos de esta línea tienen igual relación de KCl y NaCl, puesto que la línea pasa por el punto H y como al evaporar la solución esta relación no cambia, estos puntos en la dirección de la flecha representan la variación de la solución durante la evaporación. La línea cruza la línea AC en el punto P' . Al llegar a esta composición la solución es por consiguiente saturada en NaCl y si se sigue evaporando el agua, esta sal debe precipitarse. La composición de la solución, cuyo contenido de KCl aumenta

continuamente, sigue ahora la línea P'C hasta llegar a este punto, en el cual se precipitarán conjuntamente el NaCl y el KCl.

La línea HP y en general la línea que une el punto que representa el sistema con el punto que representa la componente que se separa, se llama «línea de conjunción», la línea P'C y en general las líneas AC y BC en las cuales se efectúa una cristalización de sales se llaman «Vías de cristalización».

La parte de la figura CBK representa sistemas que tienen un exceso de KCl sobre la cantidad soluble, es decir, son soluciones en contacto con KCl sólido, o bien soluciones sobresaturadas. Para conocer la composición de la solución saturada que corresponde, por ejemplo, al punto Q tenemos que trazar la línea KQ y prolongarla hasta llegar al punto Q'. A lo largo de esta línea nuevamente la relación de H₂O y NaCl no varía, es decir las soluciones Q y Q' tienen la misma concentración en lo que se refiere al NaCl; el punto Q' indica por consiguiente la cantidad de KCl que queda disuelta en esta solución de NaCl.

En la misma forma la parte de la figura CAN representa los sistemas que tienen exceso de NaCl sólido. Por fin la parte KNC contiene los puntos que representan sistemas, que tienen exceso de KCl y NaCl. Cualquier mezcla (por ejemplo R) se descompone en una solución de la composición de C y en KCl y NaCl sólidos, cuyas cantidades relativas corresponden a las distancias NR' y KR' en que se divide la línea KN por la recta que une el punto C con el punto R que representa el sistema.

Las líneas CK y CN de la figura 7 están reemplazadas en la figura 5 por las paralelas a las coordenadas, puesto que en esta figura los puntos que representan KCl y NaCl sólidos puros, están en lo infinito. Los campos I, II y III tienen allá el mismo significado que los campos CAN, CBK y CKN en la figura 7.

La representación gráfica no sólo sirve para tales deducciones cualitativas, sino puede emplearse para cálculos cuantitativos. Por ejemplo podemos calcular qué cantidad de agua se elimina en la evaporación de la solución, P, hasta llegar a la solución C saturada en ambas sales; cuanto NaCl se precipita durante esta evaporación y qué cantidad de solución C, se forma. Supongamos que la composición de la solución P, sea la siguiente (en mol. gr.) 30 Na₂Cl₂ más 10 K₂Cl₂ más 1000 H₂O. La composición de la solución C es de 44,5 Na₂Cl₂ más 19,5 K₂Cl₂ más 1,000 H₂O. Tenemos pues que de una parte molecular (1 PM) de solución P, se forman x Na₂Cl₂ sólido más n H₂O más m PM solución C. Esto nos permite formular la siguiente ecuación: $30\text{Na}_2\text{Cl}_2 + 10\text{K}_2\text{Cl}_2 + 1,000 \text{H}_2\text{O} = x \text{Na}_2\text{Cl}_2 + n\text{H}_2\text{O} + m (44,5\text{Na}_2\text{Cl}_2 + 19,5\text{K}_2\text{Cl}_2 + 1,000 \text{H}_2\text{O})$.

De esta ecuación se deduce: del Na₂Cl₂; $30 = x + 44,5 m$ del K₂Cl₂ $10 = 19,5 m$; del H₂O $1,000 = n + 1000 m$; y $x = 7,2$; $n = 487,7$; $m = 0,512$. Es decir 7,2 mol. g. de Na₂Cl₂ se precipitan 487,7 mol. g. de H₂O se evaporan y 0,512 PM de solución C = 0,512 (44,5 Na₂Cl₂ + 19,5 K₂Cl₂ + 1000 H₂O) se forman.

En el mismo diagrama podemos no sólo representar las soluciones saturadas a 25°C sino también a otras temperaturas. El carácter general de la figura queda el mismo, pero las relaciones numéricas varían. Se han trazado en las figuras 5 y 7 con líneas gruesas los datos que corresponden a la temperatura de 100°C. El campo de las soluciones ahora ha aumentado, los otros han disminuído. La solución saturada en ambas sales a 100° (C₁₀₀) contiene mucho más KCl y menos NaCl, que la solución

correspondiente (C_{25}) a 25° . Podemos ver lo que pasará al enfriar la solución C_{100} hasta 25° .

Como C_{100} es un punto en el campo II del sistema, a 25° , (fig. 7) tiene que precipitarse KCl y la solución que resulta a 25° se obtiene trazando la línea KC_{100} y prolongándola hasta cruzar la línea BC (en la figura 5 tenemos que trazar la línea horizontal que pasa por el punto C_{100}). El punto G representa pues la composición de la solución saturada que resulta. Nuevamente podemos calcular la cantidad de KCl precipitada durante este enfriamiento. De 1 PM solución C_{100} resultan x mol. gr. K_2Cl_2 y n PM solución G. (La composición de la solución C_{100} es la siguiente: $39,8 Na_2Cl_2 + 41,9 K_2Cl_2 + 1000 H_2O$).

Las coordenadas del punto G en g por 100 g. de solución son $18,3 Na_2Cl_2$ más $68,7 H_2O$ más $12,9 K_2Cl_2$. Tenemos que transformar estos datos primero en Mol. gr. por 1000 H_2O . Resultan $39,8 Na_2Cl_2$ más $22,0 K_2Cl_2$ más $1000 H_2O$. Tenemos pues $39,8 Na_2Cl_2 + 41,9 K_2Cl_2 + 1000 H_2O = x K_2Cl_2 + n (39,8 Na_2Cl_2 + 22,0 K_2Cl_2 + 1000 H_2O)$, de lo cual se deduce: $39,8 = 39,8 n$, es decir, n igual 1, lo que es comprensible porque no hay evaporación. Además tenemos del K_2Cl_2 $41,9 = x + 22,0$ y $x = 19,9$.

El rendimiento es de $\frac{19,9 \cdot 100}{41,9} = 47\%$. Es decir al enfriar la solución saturada en

NaCl y KCl de 100° a 25° el 47% del K_2Cl_2 se precipita.

El mismo resultado lo habríamos obtenido con mucho más facilidad, pero con menos exactitud gráficamente, basándonos por ejemplo en la figura 5. La diferencia de las abscisas del punto C_{100} y del punto G nos da directamente la cantidad de mol. gr. de K_2Cl_2 precipitado.

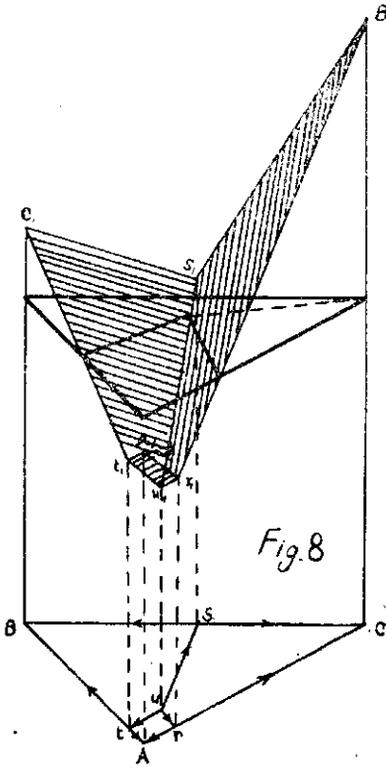
La precipitación del KCl se aprovecha industrialmente en la producción de esta substancia de sus soluciones mezcladas con NaCl. El resto de KCl presente se puede recuperar calentando nuevamente la solución G hasta 100° y evaporando el agua a esta temperatura. La composición de la solución varía ahora primero a lo largo de la línea GF. Una vez alcanzado el punto F se precipita cloruro de sodio hasta que vuelve a llegar al punto C_{100} y ahora se pueden precipitar nuevas cantidades de KCl mediante el enfriamiento de esta solución. Así se elimina el agua y cloruro de sodio durante la ebullición y el cloruro de potasio se separa durante el enfriamiento (no sería oportuno dejar enfriar la solución F. Siendo que F. pertenece al campo III (a $25^\circ C$) se precipitaría en este caso NaCl y KCl durante el enfriamiento y se llegaría a la solución C).

Como hemos dicho, no es posible describir en el plano todo el sistema, sino necesitamos para esto el espacio. La figura 8 nos puede servir como ejemplo.

La base de la representación gráfica es nuevamente el triángulo equilátero dibujado en forma perspectiva, con los puntos A, B y C que representan las substancias puras, de las cuales una es el agua, si se trata de soluciones acuosas. Exactamente como en las figuras 6 y 7, los puntos de este triángulo indican la composición de todas las mezclas posibles, binarias en las caras del triángulo y ternarias en su interior. Sobre esta base se edifica ahora un prisma cuya altura se usa como eje de las temperaturas. A cada una de las mezclas corresponde una temperatura de cristalización, a la cual la mezcla líquida se solidifica. Estas temperaturas de cristalización se representan por longitudes proporcionales de las alturas y los puntos terminales así obtenidos forman superficies que se llaman las superficies de cristalización. Consideramos

primero las mezclas binarias, es decir los puntos de los lados del triángulo. Sobre los puntos A, B y C, se han erigido las verticales que indican las temperaturas de cristalización de las sustancias A, B y C puras, obteniéndose así los puntos A_1 , B_1 y C_1 . Entre las mezclas binarias de las sustancias A y B por ejemplo hay una que tiene la temperatura mínima de cristalización (mezcla eutéctica). A esta mezcla (r) corresponde una temperatura (longitud rR) de cristalización. Todas las otras mezclas tienen temperaturas de solidificación intermedias y sus puntos representativos forman las curvas A_1R y RB_1 . (Para simplificar la figura, se ha supuesto que estas curvas están rectas). La

cara del prisma a $ABB'R_1A'$ representa así la politerma del sistema binario formado por las sustancias A y B. En la misma forma se ha procedido para las mezclas binarias, A y C, y B y C y se han obtenido las curvas A_1C_1 y C_1B_1 que por consiguiente se refieren a las temperaturas de cristalización de mezclas que se obtienen agregando a la sustancia C cantidades crecientes de A y de B, respectivamente. Si pasamos al sistema ternario tenemos que entrar al interior del prisma. La línea r_1u_1 representa las mpteeraturas a las cuales se funden mezclas que se obtienen, agregando al eutéctico de los cuerpos A y B cantidades crecientes del cuerpo C y las líneas t_1u_1 y s_1u_1 representan las temperaturas correspondientes para las otras mezclas de los eutécticos binarios con la tercera sustancia. Por fin, el punto u_1 representa la mezcla eutéctica ternaria a su temperatura de cristalización.



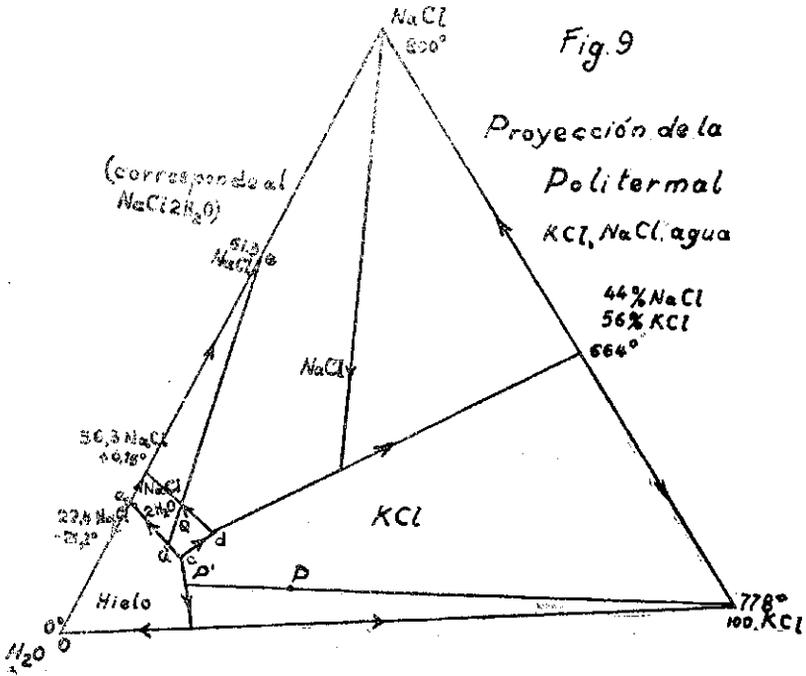
Las superficies $r_1A_1t_1u_1$; $B_1s_1u_1r_1$ y $C_1s_1u_1t_1$ son las superficies de cristalización mencionadas. Encima de ellas hay solución, debajo de ellas hasta el corte horizontal que

pasa por u_1 hay solución y un precipitado sólido; las sustancias A o B, o C, o dos de ellos y debajo de u_1 , sólo hay sólidos.

Los cortes horizontales del prisma son las isothermas del sistema y corresponden a las figuras que hemos trazado antes (6 y 7). Una de estas isothermas está dibujado en forma perspectiva con líneas gruesas. Pero además se puede considerar la proyección del prisma en el plano. Los 4 puntos eutécticos r_1 , s_1 , t_1 y u_1 se proyectan y las líneas que los unen también aparecen en la proyección. Las flechas en ellas indican las direcciones de temperaturas ascendentes. Mediante estas líneas el plano se divide en 3 campos, las proyecciones de las superficies de cristalización que representan los campos de existencia de cada uno de los tres componentes sólidos en contacto con solución.

La figura resulta muy sencilla, puesto que se ha supuesto que no se forman com-

puestos entre los componentes en el estado sólido. Pero por lo general eso no sucede. En el sistema H_2O , KCl y $NaCl$ por ejemplo, existe un hidrato $NaCl \cdot 2H_2O$. Si (fig. 8) A representa al agua, C, al cloruro sódico y B al cloruro potásico, en la línea C_1t_1 se presentaría un máximo y habría otro punto entéctico que se marcaría también en la proyección. La figura 9 muestra la proyección del prisma correspondiente a la politerma de este sistema. Hay ahora 4 campos, el del hielo, el del $NaCl$ anhidro, el del cloruro de sodio hidratado y el del cloruro de potasio. Como la temperatura de formación del $NaCl \cdot 2H_2O$ es muy baja, no hay necesidad de tomarlo en cuenta por lo general.



Consideremos ahora como se comporta una solución al enfriarse. Según su composición el punto, por ejemplo P que la representa caerá en uno de los campos y se precipitará pues la componente respectiva en el momento en el cual se llega a la cristalización por enfriamiento. Debido a ésta precipitación varía la composición de la solución, de tal manera que la relación de los otros componentes queda invariable. Esto se representa gráficamente si seguimos la línea de conjunción, es decir la prolongación de una línea, que pasa por el punto que representa la componente que se precipita en estado puro sólido, (en nuestro ejemplo el KCl) y por el punto que representa la solución. En nuestro ejemplo es éste la prolongación de la línea KP . A lo largo de esta línea de conjunción se precipita el cuerpo K (KCl) hasta llegar a la línea bc en el punto P' . Aquí entramos al campo de hielo, este debe precipitarse también y la solución varía ahora en su composición siguiendo la línea $P'c$. En el punto c también se precipita $NaCl$ hidratado, y ahora toda la masa se solidifica. Si hubiéramos elegido otra composición inicial por ejemplo la del punto Q en el campo del $NaCl$ hidratado se

habría precipitado esto primero. Para conocer ahora la variación de la solución restante tenemos que unir nuevamente el punto Q con el punto que representa el NaCl hidratado (NaCl más $2\text{H}_2\text{O}$). Este producto tiene la composición siguiente: 61,9 NaCl y 38,1 H_2O y queda representado por el punto «e» de la figura 9. Unimos este punto con el punto Q y prolongamos la línea hasta Q' donde cruzamos la línea a c. Aquí se precipita también hielo y la composición de la solución sigue la línea Q' c hasta llegar a «c» donde nuevamente se separan los tres componentes en estado sólido, (hielo, cloruro de sodio hidratado, KCl).

El sistema KCl, NaCl, H_2O , se caracteriza por su sencillez. Hay hidratos solo a temperatura baja, no hay formación de sales dobles. La formación de tales compuestos causa complicaciones.

Tendremos como *cuarto ejemplo* el sistema $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. Existen las siguientes fases dentro del intervalo de $0^\circ-100^\circ\text{C}$. Vapor (v); solución (sol); hielo (h); KCl; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; y $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carnalita, car).

El sistema tiene tres componentes y por consiguiente sólo pueden estar presentes cinco fases simultáneamente. Si se elige el valor de la temperatura—construyendo una isoterma—el número de fases posibles disminuye todavía en uno, permitiendo sólo la presencia de cuatro fases simultáneamente. Si estos coexisten, el sistema será monovariable. (invariable a temperatura fija) y tenemos las siguientes posibilidades (siempre entre 0° y 100°C) 1) v; sol; KCl; car; 2) v; sol; car; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Si desaparece una fase, el sistema es bivariable (monovariable a temperatura fija) Puede consistir de: 1) v; sol; KCl; 2) v; sol; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3) v, sol, car.

Es decir existen entre $0^\circ-100^\circ$; 3 clases de soluciones en equilibrio con las tres sales.

Por fin existe el sistema en forma trivariable si todavía desaparece otra fase. Se compone entonces de v y sol. Es cierto que podríamos considerar también sistemas trivariariables, en ausencia de vapor, es decir, formados de una fase sólida y solución. Pero el caso no tiene ninguna importancia práctica, como tampoco los sistemas formados de la fase sólida y el vapor en ausencia de solución.

Van't Hoff ha determinado la isoterma del sistema a 25° .

1.º En moléculas por 1000 mol. de H_2O .

Puntos:	K_2Cl_2	MgCl_2	La solución está en equilibrio con los productos sólidos siguientes:
A	4,40		KCl
B		108	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
E	5,5	72,5	KCl + car
F	1	105	car + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(véase figura 10)

2.º en por cientos de pesos.

	KCl	MgCl_2	H_2O	
A	26,4	73,6	KCl
B	36,4	63,6	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
E	3,6	26,7	69,7	KCl+car.
F	0,5	35,6	63,9	car. + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(véase figura 11)

Además el punto D en los 2 diagramas corresponde a la composición de la carnalita ($K_2Cl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$). En moléculas tiene las siguientes coordenadas:

	83,3 K_2Cl_2	166,7 $MgCl_2$	1000 H_2O
en por cientos	26,8% KCl	34,3% $MgCl_2$	38,9 H_2O

Todos los puntos de la línea que une el punto O con el punto D representan mezclas que tienen la misma relación de KCl y $MgCl_2$ de la carnalita con cantidades decrecientes de agua, es decir se presentan soluciones de carnalita con o sin carnalita sólida. El punto P por ejemplo

que se encuentra en el campo de las soluciones no saturadas representa tal solución diluída. Al evaporarla su composición sigue a la línea P P' y al llegar a este punto P' debe formarse un precipitado. El punto P' pertenece al campo I (véase figura 11) y a la línea AE que representa a las soluciones saturadas en KCl. Debe precipitarse pues KCl y la solución cambia su composición a lo largo de la línea AE hasta llegar al punto E. En este punto que pertenece tanto al campo I como al campo III debe empezar la separación de carnalita y podríamos suponer que este fenómeno se efectuara sin variación de la composición de la solución, siempre si el fenómeno fuese el mismo que en el caso del punto C en el sistema KCl, NaCl, H_2O (véase figura 5

y 7). Pero considerando la composición de la solución E se puede ver inmediatamente que éste no es posible. Esta solución contiene K_2Cl_2 y $MgCl_2$ en la proporción de 5,5 a 72,5 o de 1 : 13,2. Por otra parte, la carnalita tiene estas sales en la relación de 1 : 2. Al precipitarse pues carnalita, la composición de la solución se altera, su contenido de KCl disminuye en forma desproporcionada y su composición sigue por esto cambiando a lo largo de la línea EF. En el caso de que la solución haya quedado en contacto con KCl sólido, éste puede volver a disolverse a medida que el agua se evapora y la carnalita se precipita. Entonces, por fin, todo se precipitará en forma de carnalita y esto va a suceder, siempre si la solución original tiene una reacción entre KCl y $MgCl_2$ que corresponde a los puntos de la línea OD o bien si tiene todavía más KCl.

En otras condiciones, es decir si se ha separado el KCl precipitado, hasta llegar al punto E la solución varía en su composición hasta llegar al punto F donde se precipitan conjuntamente carnalita y cloruro de magnesio hidratado, hasta su total desecamiento. En este punto F la precipitación de carnalita y $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ no cambia

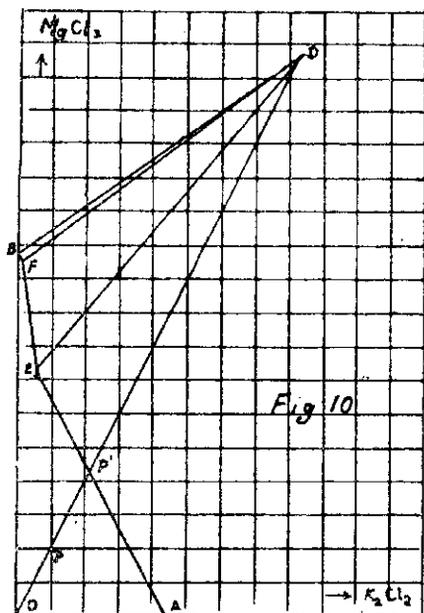
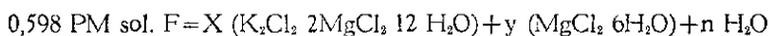


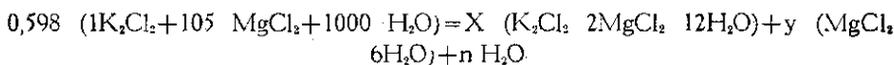
Fig. 10

Una parte molecular (1 PM) solución E (igual 25,75 kilos) se transforma en 0,598 PM (igual 16,85 Kilos), solución F, evaporándose 343,2 moléculas (16,18 Kilos) de H_2O y separándose 4,90 moléculas dobles de carnalita (2,72 Kilos).

En seguida podemos averiguar lo que se formará si la solución restante se deseca completamente, evaporándola a temperatura constante. Tenemos:



o bien



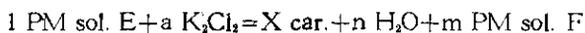
obtenemos de los términos que se refieren

al H_2O :	0,598 = 12X + 6y + n
al K_2Cl_2 :	0,598 = X
al $MgCl_2$:	0,598 · 105 = 2x + y
Resulta	X = 0,598 y = 61,6 n = 231,2

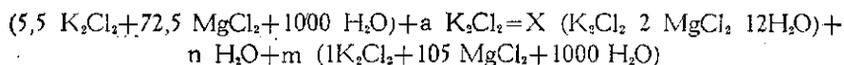
Es decir se evaporan 231,2 mol. H_2O (4,17 Kilos) y se forman 0,598 mol. dobles de carnalita (0,17 Kilos) y 61,6 mol. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (12,5 Kilos).

Por otra parte podemos calcular lo que se forma al evaporar la solución E en presencia de KCl sólido, suponiendo que por 1 PM solución E están presente «a» mol. de K_2Cl_2 .

Tenemos entonces la ecuación:



o bien:



de lo cual se deduce:

$$\begin{aligned} 5,5 + a &= X + m \\ 72,5 &= 2X + 105 m \\ 1000 &= 12X + n + 1000 m \end{aligned}$$

y resulta $m = \frac{61,5 - 2a}{103}$

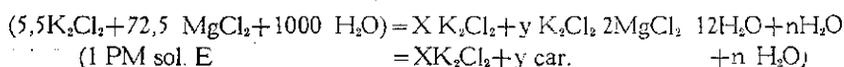
Se obtiene un valor positivo de «m» es decir, resulta algo de la solución F únicamente en el caso de que 2a es más pequeño que 61,5. Si «a» es igual a 30,75, «m» es

cero, lo que significa que la solución se deseca completamente formando carnalita. Si «a» es mayor que 30,75, se forma carnalita y queda un sobrante de K_2Cl_2 sólido. Este puede expresarse también en la siguiente forma. Si hay bastante cloruro de potasio sólido para combinarse con el exceso de cloruro de magnesio que contiene la solución, en la evaporación no se llega hasta el punto F, sino la masa ya antes se solidifica completamente.

Consideremos todavía los planos en los cuales se divide nuestra figura al trazar las líneas KE, DE, DF, y HF. En los espacios I, II y III, respectivamente, tenemos mezclas que se descomponen en una solución y KCl ; $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ y carnalita respectivamente. En el espacio IV tenemos una solución (correspondiente al punto E) KCl y carnalita, en V solución (correspondiente al punto F) cloruro de magnesio hidratado y carnalita y por fin el espacio VI comprende mezclas que tienen menos agua que la carnalita y el cloruro de magnesio hidratado y que, por consiguiente, se presentan en forma completamente seca.

Lo que más diferencia al sistema contemplado del sistema $NaCl$, KCl , H_2O es la aparición de la solución E. Es una solución saturada tanto en carnalita como en cloruro de potasio y no obstante no puede separar los dos compuestos al desecarla. Tampoco se puede obtener esta solución por disolución de carnalita y cloruro de potasio en agua como luego veremos. No es por consiguiente el punto E un punto de cristalización. Como ya hemos dicho tal solución se llama incongruente.

Para decidir si se trata en tales casos de soluciones congruentes o incongruentes, tenemos dos métodos. El primero es un método gráfico. Para que una mezcla se pueda descomponer en sus componentes tiene que estar situada dentro del triángulo, cuyos rincones están formados por estos componentes. Ahora los componentes son carnalita (punto D), cloruro de potasio (punto K) y agua (punto O) y se ve que el punto E no está dentro del triángulo formado por los puntos que representan estos componentes. Por otra parte, el punto F queda dentro del triángulo H D O, cuyos vértices representan el cloruro de magnesio, la carnalita y el agua respectivamente y por consiguiente es un punto congruente. El segundo método es el del cálculo. Tratemos de calcular que cantidades de carnalita, agua y cloruro de potasio se necesitan para producir 1 PM de la solución E. Tenemos para este cálculo la ecuación:



de la cual se deduce:

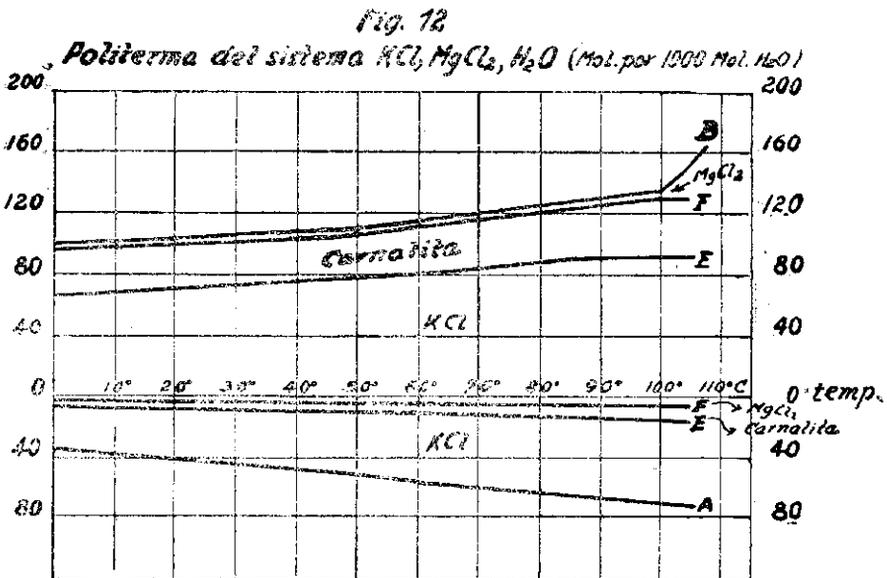
$$\begin{aligned} 5,5 &= X + y \\ 72,5 &= 2y \\ 1000 &= 12y + n \end{aligned}$$

resulta $y = 36,25$; $X = -30,75$; $n = 565$

El valor negativo de X nos indica que no podemos obtener la solución E usando carnalita, cloruro potásico y agua, a pesar de que la solución está saturada en estas dos sales.

Otra consecuencia que podemos deducir de la fig. 11 es que no podemos purificar carnalita por cristalización. Saturando agua con carnalita se obtiene la solución P'; pero evaporando esta solución se precipita KCl a lo largo de la línea P'E. Por otra parte si se usa una solución más rica en cloruro de magnesio como por ejemplo la del punto Q y se la evapora hasta llegar al punto Q' se podrá obtener por cristalización, carnalita hasta que la composición de la solución llegue al punto F.

Es mucho más difícil considerar en este caso la politerma del sistema. En el plano podemos trazar nuevamente las curvas de temperatura y concentración de las soluciones saturadas en una sal y en dos sales, respectivamente. De las últimas existen ahora también dos soluciones, que corresponden a los puntos E y F. Los datos numéricos



para la construcción de la figura 12 son los siguientes (Moléculas gramos de sal por 1000 Moléculas gramos de agua):

Temp	Solución E		Solución F		Temp.	K ₂ Cl ₂ puro	
	MgCl ₂	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	K ₂ Cl ₂		K ₂ Cl ₂	Mg ₂ Cl ₂
0°	67,1	3,7	99,2	0,2	0°	34,7	99,8
25°	72,5	5,5	105,0	1,0	20°	41,4	103
50°	79,5	7,5	111,9	1,7	40°	48,6	108,2
61,5°	80,6	8,7	60°	55,2	115,3
83°	91,9	10,0	124,0	2,0	80°	61,8	125
105°	93,4	13,4	132,7	2,3	100°	68,2	138
					108°	70,3	161,5

En la fig. 12 tenemos por consiguiente:

En la parte inferior:

- La línea que indica la solubilidad de KCl en agua pura.
- La línea que indica las concentraciones del KCl en las soluciones E.
- La línea que indica las concentraciones del KCl en las soluciones F.

El campo entre la línea del KCl y de las soluciones E es el del KCl, sal que se precipita a medida que aumenta la concentración del $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Pasado la línea E se precipita carnalita y por fin, en el campo entre la línea F y el eje de las abscisas se tiene $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en exceso.

En la parte superior de la figura que se refiere a la solubilidad del cloruro de magnesio tenemos, por otra parte:

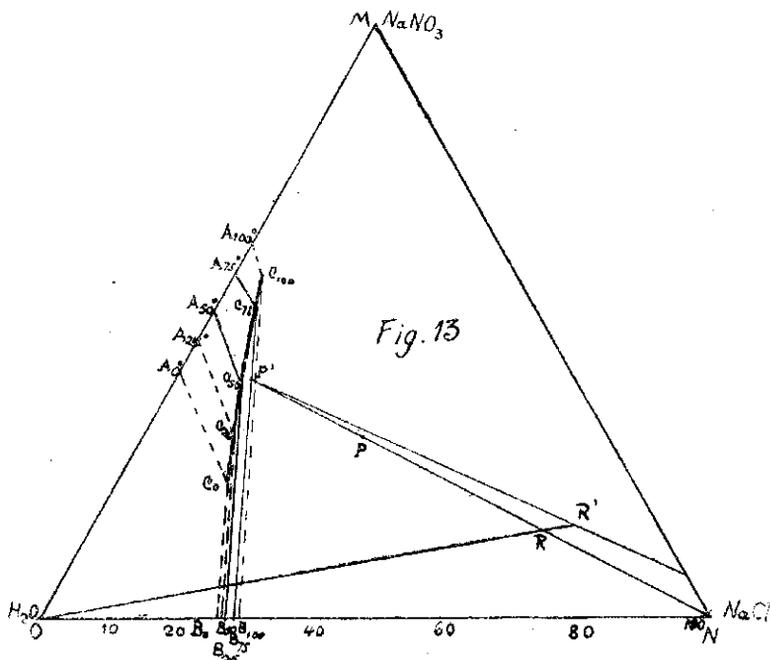
- La línea de solubilidad del $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en agua pura.
- La línea que indica las concentraciones de $MgCl_2$ en las soluciones F.
- La línea que indica las concentraciones de $MgCl_2$ en las soluciones E.

Las líneas a y b en la parte superior de la figura están tan cerca que casi no se pueden separar. Entre ellas hay un campo de soluciones en equilibrio con $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Entre las líneas b y c está el campo en el cual se tiene carnalita como producto sólido en equilibrio con la solución y debajo de esta línea se tiene un exceso de cloruro de potasio.

5) *Sistema NaCl, NaNO₃, H₂O.*—El sistema cloruro de sodio, nitrato de sodio y agua tiene gran interés, tanto desde el punto de vista teórico como práctico. Mezclas de estas sales se presentan en la elaboración del caliche y aunque por lo general este mineral contiene además otras sales como especialmente el sulfato, necesitaremos primero estudiar las mezclas ternarias antes de entrar a ocuparnos de los sistemas cuaternarios y múltiples. En cuanto al interés teórico, éste se debe al hecho de que se ha pensado mucho tiempo en la existencia de una sal doble entre el cloruro y el nitrato, sin que hubiese datos fidedignos al respecto.

Tal sal doble se manifiesta en el diagrama (véase la carnalita en el sistema KCl, $MgCl_2$, H_2O) por la existencia de una serie de soluciones saturadas en esta sal. En vez de las dos series de soluciones saturadas que aparecen en el diagrama sistema NaCl, KCl, H_2O , hay tres en el sistema KCl, $MgCl_2$, H_2O . Pero la curva que representa esta solución fácilmente puede quedar imperceptible, cuando su dirección no difiere mucho de una de las otras dos curvas. Como única manera de solucionar la duda queda la determinación de la composición de los cristales que están en equilibrio con las diferentes soluciones saturadas. En un estudio del sistema NaCl, NaNO₃, H_2O publicado en la revista Caliche VI p. 358, Cornec y Chretien han aplicado este método y han demostrado con exactitud que no existe el compuesto doble aludido. Para esto han determinado las isotermas del sistema a 0°, 25°, 50°, 75 y 100°, respectivamente. Representamos en la figura 13 las isotermas en el triángulo, dando las concentraciones por 100 g. de solución para las temperaturas indicadas. Debido a la pequeña variación de la solubilidad del cloruro de sodio con la temperatura, parte de estas líneas casi se confunden. El diagrama se parece completamente al del sistema NaCl, KCl, H_2O y aparentemente no se notan indicios de que existiera una sal doble. Para comprobar esto con mayor exactitud, se han hecho las siguientes experiencias. Consideramos una mezcla representada por el punto P del diagrama a la temperatura de 75°. Esta puede

descomponerse en una solución cuya composición será P' y un residuo sólido de cloruro de sodio (representado por el vértice N correspondiente) siempre que no existe una sal doble. Ahora, prácticamente, no se podrá alcanzar la separación completa de la sal y de la solución, sino el residuo siempre va a encerrar algo de la solución, el agua madre. Este residuo, o resto, así no está representado por el vértice N sino por ejemplo por el punto R , punto que debe caer en la línea que une el vértice N con los puntos P' y P siempre que este resto esté formado por cloruro de sodio puro y la solución P' .



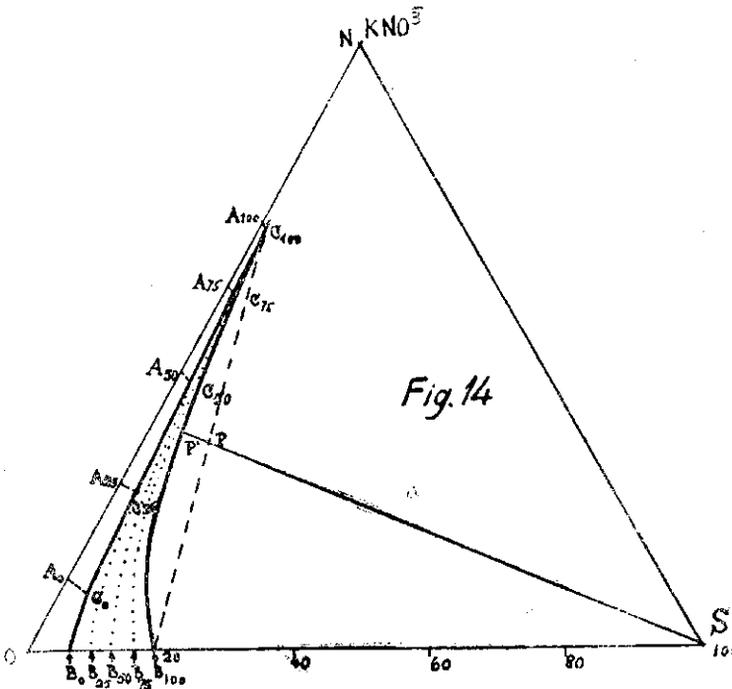
En una de las experiencias se obtuvieron los siguientes resultados. Resto 6,1126 g que contiene 4,0860 g NaCl; 0,9379 g NaNO₃ y 1,0987 g H₂O. La solución saturada (punto P') contiene por 100 g de H₂O:—21,91 g NaCl, 85,08 g NaNO₃. Los 1,0987 g de H₂O del agua madre corresponden pues a

$$1,0987 \cdot \frac{85,08}{100} = 0,9348 \text{ g. de NaNO}_3 \text{ y } 1,0987 \cdot \frac{21,91}{100} = 0,2363 \text{ g. NaCl. Para conocer}$$

la composición de los cristales que contiene el resto separado, tenemos que descontar estas cantidades de sales con el siguiente resultado: 0,9379—0,9348=0,0031 g. de NaNO₃ y 4,0860—0,2363=3,8497 g. NaCl. La cantidad de NaNO₃ en los cristales corresponde así a menos del 1 por mil del NaCl presente o bien los cristales son cloruro de sodio prácticamente puro.

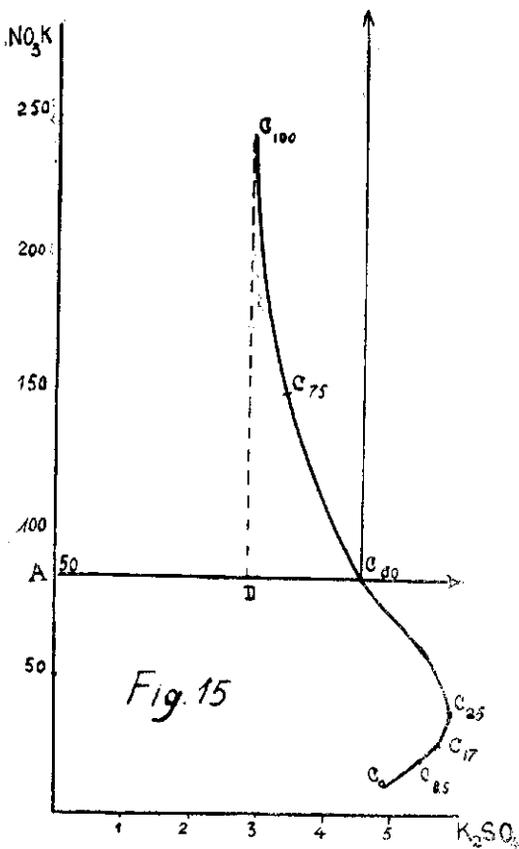
Si hubiere una sal doble, la línea que pasa por el punto que representa a la composición del resto y por el que corresponde a la solución saturada no llegaría en su prolongación al vértice del triángulo sino cortaría la línea NM en un punto, que a su vez representaría a la composición de la sal doble. En este punto tendrían que unirse todas estas líneas de conjunción cualquiera que fuera la composición de la solución

saturada en la sal doble. En las experiencias a 100° se obtuvieron ciertas irregularidades. Las líneas de conjunción no pasaban por el vértice N y tampoco se reunieron en un punto de la línea NM. Este podría ser causado por la formación de cristales mixtos de cloruro y nitrato de sodio con una ley creciente de nitrato a medida que su concentración en la solución aumenta. Pero el mismo efecto se produce cuando hay un error en la determinación del agua que contiene el resto, error, que muy fácilmente puede producirse, debido a la rápida evaporación del agua a esta temperatura elevada. La influencia de tal evaporación la podemos considerar también en el gráfico. Supongamos que del resto R se ha evaporado cierta cantidad de agua. La composición de la mezcla R cambia al efectuarse esta evaporación a lo largo de la prolongación de la línea que pasa por O y R hasta llegar, por ejemplo, al punto R'. Si ahora se une el punto P' y el punto R' y se prolonga la línea obtenida, ésta cruza la línea NM en un punto que dista del punto N tanto más, cuanto más agua se ha evaporado. Es decir, se obtiene un residuo que contiene aparentemente cristales formados por cloruro y nitrato de sodio. Para comprobar que en tal caso no se trata de cristales mixtos se puede hacer un lavado rápido de estos cristales con una solución saturada en cloruro de sodio a la misma temperatura. En caso de que hubiere cristales mixtos éstos quedarán sin cambiar apreciablemente su composición. La experiencia demostró lo contrario, siempre se obtuvo cloruro de sodio prácticamente puro. El estudio así demuestra que la sal doble no existe en el sistema que estudiamos.



6) KNO_3 , K_2SO_4 , H_2O .—Cornec y Hering describen (Caliche VII, p. 289), el sistema ternario formado por el agua, nitrato y sulfato de potasio. Reproducimos las isotermales del sistema en la fig. 14, en la forma acostumbrada para las temperaturas

de 100° y de 0° con líneas enteras. Además se ha trazado la línea que reúne todos los puntos que representan las soluciones saturadas en ambas sales a las diferentes temperaturas. Llama la atención en la isoterma de 100° la forma cóncava de la curva que representa las soluciones saturadas en K_2SO_4 con cantidades crecientes de nitrato. Si se mezclan soluciones saturadas de nitrato y de sulfato representadas por los puntos A_{100} y B_{100} , respectivamente, el producto corresponde a un punto de la recta que une estos dos puntos. Ahora, la mayor parte del trazado de esta recta cae dentro del triángulo C_{100}



B_{100} S, es decir, representa a sistemas que tienen exceso de sulfato de sodio. Resulta así que al agregar una solución saturada de nitrato a una de sulfato se precipita sulfato, por ejemplo, a lo largo de la línea PP' . Otra particularidad de este sistema se refiere a las soluciones saturadas en ambas sales. Para poder apreciarla se ha trazado la fig. 15 en la cual se representan mediante coordenadas rectangulares las soluciones saturadas en ambas sales a diferentes temperaturas, expresando estas concentraciones en gramos por 100 g. de agua. Para aumentar el efecto que se quiere explicar, la escala de las abscisas es 25 veces mayor, que la de las ordenadas. Se observa que hasta 25° aumenta en las soluciones saturadas en ambas sales la cantidad del sulfato junto con la del nitrato, pero en las soluciones saturadas en ambas sales a temperaturas mayores disminuye la ley del sulfato. Este comportamiento tiene una consecuencia práctica importante, que se refiere a la obtención de las sales por cristalización en el enfriamiento de soluciones saturadas en dos sales. Consideramos para apreciarla, primero la parte de la curva que se refiere a las temperaturas altas (más arriba de 25°). Trazamos por ejemplo en el punto C_{100} las líneas paralelas a los ejes de coordenadas.

El punto C_{100} representa una solución saturada en ambas sales a 100° . Supongamos que tal solución se enfría hasta 50° . Para esta temperatura el punto C_{100} se encuentra en el campo de los sistemas formados por nitrato de potasio sólido y una solución de la composición D, punto que pertenece a la línea $A_{50}C_{50}$. Casualmente esta línea $A_{50}C_{50}$ es prácticamente paralela al eje de abscisas. Al enfriar la solución C_{100} se

El punto C_{100} representa una solución saturada en ambas sales a 100° . Supongamos que tal solución se enfría hasta 50° . Para esta temperatura el punto C_{100} se encuentra en el campo de los sistemas formados por nitrato de potasio sólido y una solución de la composición D, punto que pertenece a la línea $A_{50}C_{50}$. Casualmente esta línea $A_{50}C_{50}$ es prácticamente paralela al eje de abscisas. Al enfriar la solución C_{100} se

precipita por consiguiente sólo nitrato de potasio y éste se puede recuperar en forma pura por tal enfriamiento. Es exactamente como en el sistema NaCl, KCl, H₂O en el cual se obtiene por enfriamiento de una solución saturada en ambas sales a 100° cloruro de potasio prácticamente puro (véase fig. 5 y 7).

Por otra parte, se observa un comportamiento totalmente diferente si se considera la parte de la curva que se refiere a temperaturas bajas. Trazamos nuevamente en el punto C₀ las paralelas a las coordenadas. La solución representada por el punto C₂₅ al enfriarse a 0° se convierte en un sistema que queda formado por la solución C₀, y por nitrato y sulfato de potasio sólidos. Al enfriar pues la solución saturada a 25° no se precipitará una sola sal sino una mezcla de las dos y el enfriamiento así no permitirá la separación de las sales. Tal comportamiento lo demuestra el sistema Nitrato de Potasio, cloruro de potasio, agua a todas las temperaturas (caliche VII, p. 122). El sistema nitrato de potasio sulfato de potasio y agua de las figuras 14 y 15 por consiguiente es una combinación de los dos casos posibles, siendo la temperatura de 25° la que separa aproximadamente los dos casos. Si queremos obtener por enfriamiento nitrato de potasio puro, sólo podremos bajar la temperatura hasta 25° y tendremos que evitar una temperatura menor.

7) Sistema NaCl, Na₂SO₄, H₂O.—Los fenómenos se complican en este caso debido a la formación del Na₂SO₄·10H₂O. En soluciones exentas de otras sales la transformación del sulfato anhidro en sulfato hidratado se hace a 33,4°. Al agregar cloruro de sodio a las soluciones del sulfato, esta temperatura de transición baja. La regla de las fases nos hace prever tal variación. En realidad, al aumentar en un sistema el número de componentes en una, el número de libertades tiene que aumentar también y el punto de transición tiene que variar.

Consideraremos primero algunas isoterma del sistema.

Los datos numéricos del sistema con los cuales se han obtenido las figuras 16 y 17 son los siguientes:

(gr. de sales por 100 gr. de solución).

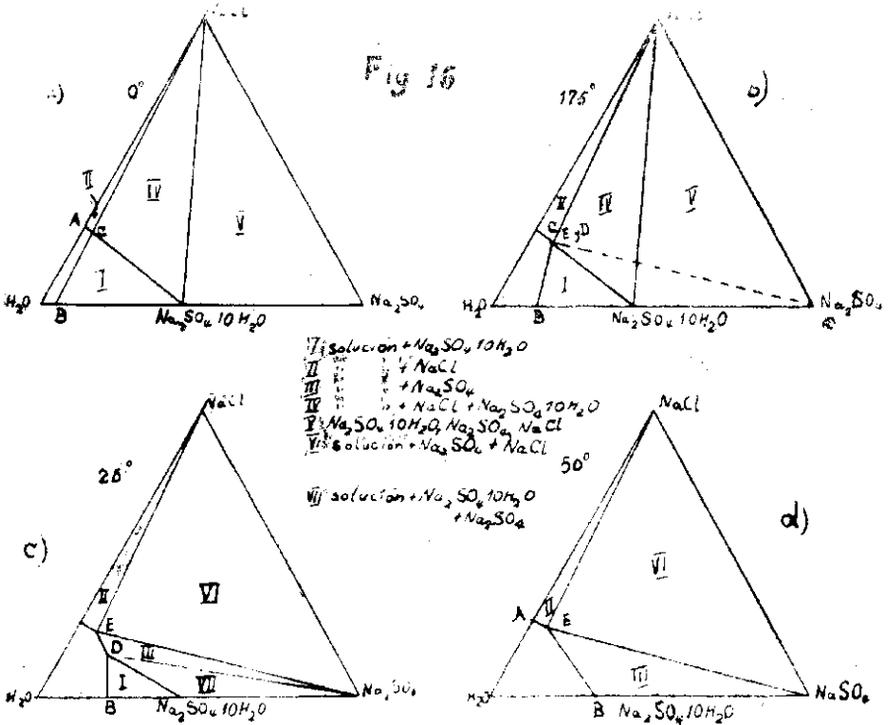
SOLUCIONES SATURADAS EN

°C	NaCl puntos A	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O Puntos B	Na ₂ SO ₄ Puntos B'	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O y NaCl Puntos C		Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O y Na ₂ SO ₄ Puntos D		Na ₂ SO ₄ y NaCl Puntos F	
				Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl
0°	26,4	4,32	1,42	25,3
17,5°	26,5	13,8	7,35	22,3
25°	26,6	21,6	14,5	14,5	7,06	22,7
50°	26,9	31,6	5,4	24,1

SOLUCIÓN SATURADA EN Na_2SO_4 y NaCl

(Mol. gr. por 1000 mol. gr. de agua)

	Na_2SO_4	Na_2Cl_2
0°.....	1,82	51,1
10.....	5,80	50,9
19,3.....	13,9	47,4
30.....	11,3	48,9
40.....	10,2	51,3
50.....	9,2	51,0
60.....	8,9	51,3
70.....	8,4	52,6
80.....	8,2	53,4
90.....	7,9	56,4

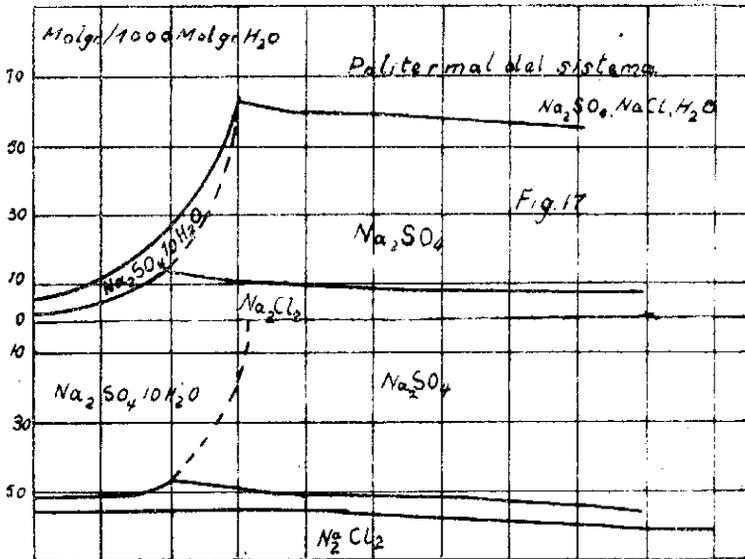


Las figuras 16 (a-d) representan el sistema a 0°, 17,5°, 25°, y a 50°. A 0° sólo hay dos clases de soluciones saturadas en una sal y una solución saturada en ambas sales,

Na_2SO_4 hidratado y NaCl . A $17,5^\circ$ el diagrama es todavía el mismo, pero a temperaturas un poco superiores a ésta, aparece una tercera clase de soluciones, las que están en equilibrio con Na_2SO_4 anhidro. La isoterma a 25° representa este caso. Se verifica en el intervalo de $17,9^\circ$ (temperatura mínima a la cual puede existir el sulfato anhidro en presencia de cloruro de sodio) hasta $32,4^\circ$ (temperatura máxima a la cual existe en agua pura). A temperaturas superiores a $32,4^\circ$ el sulfato hidratado desaparece completamente y con él los campos I y VII.

Los campos designados en las figuras 16 (a-d) con las cifras I, II, III, IV, V, VI, VII y VIII encierran los puntos que representan el sistema en sus formas bivalentes. Son las siguientes:

I. Sulfato hidratado sólido más solución saturada en la misma sal (existe hasta $32,4^\circ\text{C}$); II. Cloruro de sodio sólido más solución; III. Sulfato anhidro sólido más



solución (existe a temperaturas superiores a $17,9^\circ$); IV. Cloruro de sodio y sulfato hidratado sólidos más solución saturada de las dos sales (punto C, existe sólo hasta $17,9^\circ$); V. Sulfato hidratado, sulfato anhidro y cloruro sólidos existe sólo hasta $17,9^\circ\text{C}$); VI. Sulfato anhidro y cloruro sólidos más solución saturada en estas dos sales (punto E existe a temperaturas superiores a $17,9^\circ\text{C}$); VII. Sulfato anhidro y sulfato hidratado más solución saturada en ambas sales (Punto D, existe sólo entre $17,9$ y $32,4^\circ\text{C}$).

La politerma del sistema (fig. 17) se puede representar también en la forma acostumbrada. En la parte superior tenemos las curvas de solubilidad de Na_2SO_4 en agua pura y en una solución saturada de NaCl , en la parte inferior las curvas de solubilidad del NaCl en agua pura y en solución saturada de Na_2SO_4 . Aparecen las concentraciones en esta figura como moléculas gr. por 1000 moléculas de H_2O . Las temperaturas de transición del sulfato de sodio hidratado en la sal anhidra se desplazan a lo largo de las curvas interrumpidas.

(Continuará)