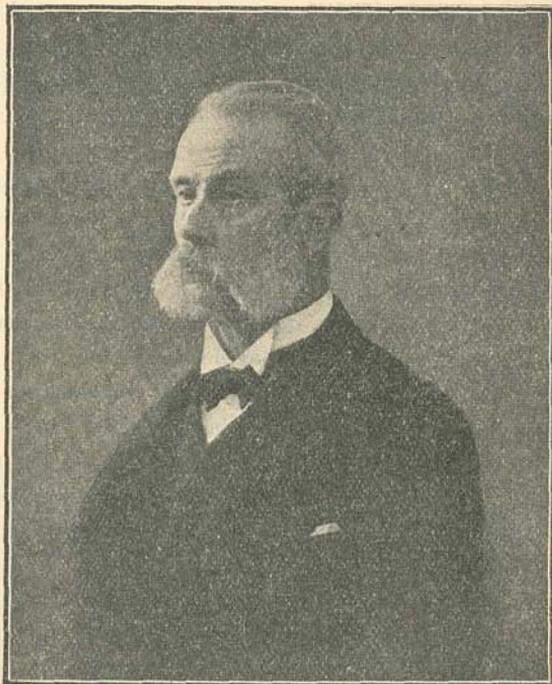


K E M E I A

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química



JUAN JOSÉ JOLLY KYLE

† 23 de Febrero de 1922, en Buenos Aires.

De origen inglés, pues nació en Stirling (Escocia) el día 2 de Febrero del año 1838, llegó al país el 9 de Julio de 1862 después de haber trabajado algún tiempo en diversos saladeros de la República Oriental del Uruguay a donde llegara en calidad de asesor técnico de un comerciante en dicha industria. Toma parte, tres años después, como farmacéutico en el Ejército Argentino que iba al Paraguay a

combatir en contra del tirano Solano López. En 1873 se naturalizó argentino, aunque como bien dice el doctor Herrero Ducloux en su biografía sobre Kyle (1), ya lo era por su actuación en la paz y en la guerra.

Su actuación como docente comienza en el año 1871 al ser nombrado Profesor de Química en el Colegio Nacional de Buenos Aires.

En el año 1889 se incorpora al cuerpo docente de nuestra Facultad al hacerse cargo de la cátedra de Química Orgánica, dictando siete años más tarde la de Inorgánica.

Fecunda es su labor científica, escribió desde el año 1871 fecha en la cual aparece su primer artículo, publicado en la *Revista Farmacéutica* y titulado «Chloralum» hasta el año 1905, alrededor de unos 95 trabajos.

Su preocupación no fué solo la de producir científicamente, fué mucho más amplia y generosa, demostró tener especial interés en el adelanto de la enseñanza de las ciencias químicas como lo demostró tanto desde la Academia de la Facultad como desde el Consejo Superior Universitario, cargos que desempeñó durante muchos años.

Fué un ardiente defensor de la idea de la creación de un instituto especial para enseñanza única de la Química, empeñándose en pedir la separación de la Escuela de Farmacia de la Facultad de Ciencias Médicas y anexarla a la de Ciencias Físico-Naturales, empresa que no tuvo éxito pero que contribuyó a que en esta Facultad se iniciase la enseñanza de varias ramas de la Química, siendo esto el principio del actual Doctorado.

Muchos y más importantes han sido los méritos de Kyle, pero con estos solos basta para que la actual generación de estudiantes lo veneren y recuerde como un maestro entre sus maestros; que le estemos agradecidos de haber enseñado a los que hoy nos ilustran e inician en las ciencias químicas. Tomemosle como ejemplo para indicar a los que vengan que siendo como él se puede llegar muy alto, y en esta forma podremos estar contentos con nosotros mismos y no se nos podrá decir que «en nuestro vivir agitado y frívolo, las nuevas generaciones apenas conocen algo más que el nombre del que fué maestro de sus padres» (2).

(1) *An. Soc. Quím. Arg.*, n° 31.

(2) PAUL GROSSAC, *Los que pasaban*, Goyena.

Nuestro Centro encomendó su representación al señor Fernando Modern en el acto del sepelio, quien se expresó en éstos términos:

He sido designado por el Centro Estudiantes de Química para cumplir la triste misión, de rendir este último homenaje al maestro de nuestros maestros, al venerado y querido doctor Kyle.

Siendo uno de los fundadores de la escuela de Química, difundió con honrandez y entusiasmo su ciencia y su intensa labor científica que tanto contribuyó al mejor conocimiento de las riquezas de nuestro país, constituye su valioso legado conjuntamente con el núcleo de discípulos que formó, a los que se empeñó en transmitir su amor y desinterés por la ciencia.

El nombre de Kyle es y será siempre respetado por los químicos argentinos, aún por aquellos que no tuvimos la fortuna de escuchar sus sabias lecciones; es y será siempre evocado cuando se cite un ejemplo de virtud, un ejemplo de verdadero maestro, un ejemplo de verdadero hombre de ciencia.

* * *

El doctor Horacio Damianovich, en representación de nuestra Facultad, pronunció la siguiente oración fúnebre:

Señores:

La Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales me ha honrado designándome para que la represente en este memorable acto, en el que al dolor que provoca la desaparición de un ser noble y querido, se asocia la continuación de un movimiento destinado a rendir un justo homenaje a las inapreciables cualidades de estudioso, maestro y correcto caballero.

No me corresponde destacar aquí sus grandes méritos como estudioso en las diferentes ramas de la química que él supo abarcar con el real éxito derivado de sus excelentes condiciones de experimentador y hombre de ciencias y que han premiado con su confianza y con sus honores las principales instituciones científicas del país.

Me conerretaré solo a mencionar su carrera docente y algunas de sus características morales.

Comenzó Kyle la enseñanza en 1871 como profesor de química en el Colegio Nacional y después de revelar verdaderas dotes docentes, entre las que se destacaba su habilidad experimental y claridad y sencillez en la exposición que ponía al alcance del público menos ilustrado, fué designado catedrático de química orgánica en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en 1889, es decir, en una época en que aún no se habían organizado los estudios del Doctorado en Química y en un ambiente poco propicio para la enseñanza superior de esta rama. Siete años después, cuando se creó nuestra carrera, ocupó la cátedra de química inorgánica desempeñándola con laboriosidad y éxito didáctico hasta la época de su jubilación. Más o menos durante el mismo periodo contribuyó eficazmente a la obra de organización universitaria, como académico de la antigua Facultad de Ciencias, Físicas y Naturales desde 1875, después de 1881 como académico de la nueva Facultad y por último como miembro del Consejo Superior Universitario. Los nombramientos de Doctor Honoris Causa en Ciencias Naturales y de Académico Honorario, fueron una merecida recompensa por su actuación científica y universitaria.

La obra realizada por el doctor Kyle en sus aspectos científicos, didáctico e industrial, es grande y excepcionalmente meritoria sobre todo por las múltiples dificultades que con férrea voluntad tuvo que vencer en un medio ambiente desfavorable en que todo estaba en formación y en una época en que a la enseñanza superior y a la investigación científica no se les fomentaba como merecían.

Pero si es grande esta obra y basta una cualquiera de sus partes para dar renombre, más estimulante y digna de mención es su obra moral.

Kyle albergaba en su espíritu cualidades de bondad, hidalguía y rectitud difíciles de encontrar en armonía con los de orden intelectual.

Fué un verdadero maestro, forjador de espíritus, que formó una pleyade de discípulos aventajados, a quienes jamás negó sus sabios y generosos consejos y de quienes nada lo separaba, por que él era el primero en acortar las distancias que naturalmente existía dados sus reales merecimientos.

Podemos decir con satisfacción, que en más de uno de esos momentos de agitación a que nos lleva el torbellino de esta vida a veces excesivamente material, el solo recuerdo o la sola mirada del maestro, como en una fugaz abstracción del ambiente, nos llevaba a

soñar en las regiones de lo ideal y de lo bello, pensando con fé optimista en una vida más amplia y profunda, más llena de encantos, más digna de ser vivida.

Kyle se nos ha ido de la Facultad, pero esta institución comprendiendo bien que en los actuales momentos sobre todo, hay que seguir intensificando más que nunca, las obras morales, hará lo posible para honrar su memoria en forma concreta, para que, si algún día se llegaren a dictar cátedras de moral universitaria prácticas y eficaces, todos los alumnos dijeran señalando su busto: « he ahí el primer maestro! ».

Querido padre espiritual y amigo. Perteneces desde ahora al mundo de los inmortales y ya que no podemos estrechar más tus bondadosas manos, que tu vida ejemplar de hombre bien plasmado cual delicada obra de arte, siga rigiendo nuestros destinos en el pensamiento y en la acción y que no quede uno solo de tus discipulos sin honrar tu venerable memoria, sin seguir el difícil pero sublime camino que nos has trazado!

A LOS NUEVOS ALUMNOS

¡Sean todos bien venidos!

Hacemos votos por que se inicien con fé, con todo el entusiasmo, con toda la gravedad que se merece la profesión elegida.

Que abandonen al transpasar el umbral de esta casa de cultura todas aquellas desagradables modalidades del estudiante vulgar.

Deseamos con toda la fuerza de nuestra buena intención que piensen y procedan como hombres concientes; que comprendan acabadamente que aquí se viene a trabajar mucho, en silencio, con sinceridad, para adquirir los conocimientos amplios sanos y sólidos, que serán armas poderosas en la lucha por la vida. . . .

Los que estamos desde hace tiempo aquí, nos felicitamos por la llegada de estos nuevos que vienen a engrosar nuestras filas, a fortalecer el Ideal que también perseguimos; y esperamos que nos ánimen con ideas nuevas, robusteciendo el ambiente de compañerismo y estudio. . . .

Para que se cumplan los votos de camaradería y ofreciendo a los recién llegados, nuestro Centro, nuestra Revista y toda nuestra buena voluntad!

Hágase socio del Centro. Demuestre que se interesa por todas las cuestiones de su profesión.

El « Centro de Estudiantes del Doctorado en Química » defiende los intereses de la carrera.

COLABORACIONES

Del Dr. Jorge Magnin

NOTAS DE LABORATORIO

METODO PRACTICO

para obtener espectros de emisión muy nitidos con la llama oxigas

Al tratar de reforzar el brillo de las rayas de emisión de los metales he utilizado el oxígeno y el gas de alumbrado con un resultado muy eficaz. Como los resultados obtenidos son muy buenos y el dispositivo y método empleados pueden reportar positivos beneficios doy a conocer los ensayos que he efectuado.

Reemplazo el mechero del colimador por un soplete común a gas empleando gas de alumbrado y oxígeno puro en vez de aire, valiéndome de un manómetro reductor de presión. La llama se reduce a un pequeño dardo de 5 a 6 cm. de largo y lo más estrecho posible.

En esta forma el consumo de oxígeno es insignificante.

Se coloca la llama muy cerca de la abertura del colimador y como he podido comprobarlo no se produce en dicha parte del espectroscópio mayor elevación de temperatura, muy al contrario ella es mucho menor que con la llama ordinaria.

En estas condiciones está el aparato listo para hacer cualquier observación. Sin embargo es necesario reemplazar el soporte de alambre de platino por ser fusible en estas condiciones, por una varilla de cuarzo (pueden emplearse trozos de cápsulas de cuarzo rotas). Se puede también utilizar directamente trozos o barritas de la sustancia en estudio sin necesidad de disolverla en ácido clorhídrico.

Los resultados obtenidos son sorprendentes y todos los que conocen las dificultades de observación, en especial de ciertas rayas en el espectroscópio, pueden apreciar la notable diferencia que hay al proceder en la forma apuntada.

Por de pronto se puede operar a la luz del día y con la escala micrométrica alumbrada sin que se perjudique mucho la visión del espectro. Además pueden obtenerse espectros operando con cualquier sal, carbonato, sulfato y aún silicato pues todos ellos son volátiles a la temperatura obtenida. Así por ejemplo, el mármol dá directamente un bellissimo espectro del calcio, un feldespató ortosa deja observar con nitidez el potasio, una calcopirita el cobre, etc., etc.

Otro problema que también se resuelve en esta forma es el del estudio de los componentes minerales de los vegetales. Si tomamos un vegetal cualquiera y lo colocamos en la llama indicada observamos sin esfuerzo los espectros de los metales que contiene.

En resúmen por el método indicado, se simplifica notablemente el uso del espectroscópio para la investigación de los metales que ordinariamente dan rayas y bandas de emisión con la llama ordinaria del gas.

Varios autores se han ocupado de esta cuestión y es natural que el uso del oxígeno para obtener temperaturas elevadas y por consiguiente una mejor volatilización de las sales empleadas tiene que haber sido objeto de estudio de las personas dedicadas a esta clase de investigaciones. Sin embargo este hecho tan interesante y útil no ha tenido entrada en el laboratorio del químico, donde se emplea aún la llama común del gas con todas sus desventajas. Es por esta razón que creo conveniente poner en manos del estudiante y del profesional un arma tan útil con la cual podrán con toda seguridad obtener los mejores resultados.

JORGE MAGNIN.

Inscribese como socio; aporte ideas nuevas que exalten el sentimiento de compañerismo.

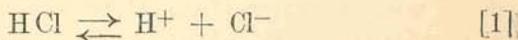
Del Dr. Raul Wernicke

LA CONCENTRACION DE IONES HIDROGENO

En las dos últimas décadas ha asumido gran importancia la diferenciación de la *acidez real* de la *acidez total* de un medio considerado. Son los estudios biológicos los que han llamado la atención sobre esta diferencia, pues, en general, en los fenómenos vitales debe tenerse en cuenta la *acidez real* de los medios en que se desarrollan, independientemente de su *acidez total*.

Para definir bien estos conceptos de *acidez real* y *acidez total* debemos recurrir a la teoría de disociación electrolítica y aplicarla a las soluciones ácidas.

Recordemos que todo electrolito se disocia en iones en las soluciones conductoras de la electricidad. Si consideramos el caso en un ácido, el HCl p. ej., tendremos que en sus soluciones acuosas se verifica el equilibrio



y este equilibrio está regido por la ecuación:

$$K_{\text{HCl}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} \quad [2]$$

en la que C_{H^+} y C_{Cl^-} expresan las concentraciones de los iones H^+ y Cl^- , C_{HCl} la concentración del resto de ácido no disociado y K es una constante llamada *Constante de disociación*, cantidad característica del equilibrio considerado a una misma temperatura.

De la expresión [2] se deduce

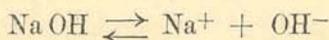
$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{HCl}}} \quad [2a]$$

donde se ve que K es la relación constante existente entre el producto de la concentración de los iones formados y la concentración de la molécula no disociada. K mide la *fueraza* o *energía* de los ácidos (Ostwald) pues la acción de éstos depende de la cantidad de hidrogeniones que libera para una determinada concentración.

Haremos notar que K es perfectamente constante para los ácidos no muy enérgicos, pero en casos como NO_3H , SO_4H_2 , HCl , etc., presenta variaciones notables en su valor, en el sentido de que a mayor dilución corresponde un mayor grado de disociación, o sea que su valor dado en la expresión [2a] va aumentando a medida que disminuyen las concentraciones.

Idénticas consideraciones podemos hacer si se trata de una base en solución. Sea NaOH .

Tendremos en sus soluciones acuosas



$$K C_{\text{NaOH}} = C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$$

Y la constante K de disociación electrolítica de la soda

$$K = \frac{C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NaOH}}}$$

cantidad que para las bases presenta idénticas características que para los ácidos.

Damos a continuación un cuadro con algunos valores de K, medidos a 18° y otro cuadro con un caso de variaciones de K con ta temperatura.

VALORES DE K A 18°

Ácido salicílico . . .	1.0	10 ⁻³	Ácido cloracético .	1.55	10 ⁻³
» tártrico . . .	1.0	10 ⁻³	» tricoloracético	1.21	—
» hipúrico . . .	2.22	10 ⁻⁴	» malónico . .	1.58	10 ⁻³
» acetoacético	1.5	10 ⁻⁴	» cianacético .	3.70	10 ⁻³
» láctico	1.35	10 ⁻⁴	» propiónico .	1.34	10 ⁻⁵
» β-oxibutírico	2.0	10 ⁻⁵	» aminoacético	muy pequeño	
» acético	1.86	10 ⁻⁵	Glucosa	6.0	10 ⁻¹³
» úrico	1.5	10 ⁻⁶	Sacarosa	2.4	10 ⁻¹²
» carbónico . .	3.04	10 ⁻⁷	Glicerina	7.0	10 ⁻¹⁵
» sulfhídrico .	5.7	10 ⁻⁸	Amoniaco	1.8	10 ⁻⁵
» bórico	1.7	10 ⁻⁹	Metilamina	5.0	10 ⁻⁴
» fénico (fenol)	5.8	10 ⁻¹¹	Bencilamina	2.4	10 ⁻⁵
» glicólico . . .	1.52	10 ⁻⁴	Anilina	1.1	10 ⁻¹³
» tioacético . .	4.69	10 ⁻⁴			

VALORES DE K DEL CH₃COOH A DISTINTAS TEMPERATURAS.

a 8°	1.81	10 ⁻⁵	a 25°	1.84	10 ⁻⁵
» 10°	1.81	»	» 38°	1.81	»
» 15°	1.84	»	» 40°	1.79	»
» 18°	1.85	»	» 50°	1.72	»
» 20°	1.86	»			

Ahora bien, si nosotros consideramos varias soluciones equivalentes, $\frac{N}{10}$ p. ej., de distintos ácidos, evidentemente tendrán la misma acidez, es decir, iguales volúmenes de ellas serán neutralizadas por una misma cantidad de base, pero contendrán diferentes cantidades de hidrogeniones.

Distinguiremos por lo tanto en estas soluciones:

a) *la acidez total*, o acidez titulable, que depende de la cantidad de ácido libre contenido;

b) *la acidez real o actual*, que depende de la cantidad de ácido disociado, o mejor dicho, de la cantidad de hidrogeniones liberados;

c) *la acidez potencial*, que depende de la cantidad de ácido no disociado, es decir, es la diferencia entre la acidez total y la acidez actual.

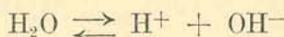
Lo dicho anteriormente podremos ahora expresarlo en esta forma: *soluciones equivalentes de diferentes ácidos tendrán la misma acidez total, pero diferente acidez real.*

Dijimos ya que la acidez real es el factor del medio que debe considerarse en los fenómenos biológicos (acciones fermentativas, diastásicas, desarrollos bacterianos, etc., etc.) y de ahí que tenga importancia determinar la *acidez real* de un medio y conocer los factores que pueden influir sobre ella.

El agua, aún en su más alto grado de pureza, es un electrolito. Aunque en mínimas proporciones, permite el paso de la corriente eléctrica y debe por lo tanto contener iones.

En efecto, el agua se disocia parcialmente en iones H^+ , OH^- y probablemente también $O^{\cdot-}$, pero estos últimos iones, si es que existen, no son revelables por su exigua proporción.

Tendremos así que en el agua pura se verifica



y también

$$K \cdot C_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$$

El factor C_{H_2O} , que es una función de la tensión de vapor del agua, es una cantidad constante. Considerando a C_{H_2O} como una concentración podríamos decir también que es invariable, dada la pequeñísima cantidad de iones que se forman. Por lo tanto $K \cdot C_{H_2O}$ es un producto constante y lo llamaremos K_W , siguiendo así a los autores alemanes y norte americanos.

Escribiremos:

$$K_W = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} \quad [3]$$

pero como para el caso del agua pura

$$C_{H^+} = C_{OH^-}$$

tendremos también

$$K_W = (C_{H^+})^2 = (C_{OH^-})^2$$

o sea:

$$C_{H^+} = C_{HO^-} = \sqrt{K_w} \quad [3 a]$$

En el siguiente cuadro consignamos algunos de los valores de K_w determinados por distintos autores:

Autor	K_w	Temperatura
Kohlrausch-Heydweiller	1.1 10^{-14}	25°
Ostwald-Nernst	0.8 10^{-14}	19°
Lowenherz	1.41 10^{-14}	25°
Wijs	1.44 10^{-14}	25°
Arrhenius	1.21 10^{-14}	25°
Lundén	1.05 10^{-14}	25°
Sörensen	0.73 10^{-14}	18°
Michaelis	1.27 10^{-14}	25°

Los métodos usados son diferentes, y además los valores varían con la temperatura. Hoy en día se aceptan los valores consignados en el siguiente cuadro, debidos a L. Michaelis:

Temperatura	K_w	$\sqrt{K_w}$	$-\log K_w$	pH
16°	0.63 10^{-14}	0.79 10^{-7}	14.200	7.10
17°68 »	0.82 »	14.165	7.08
18°74 »	0.86 »	14.130	7.07
19°79 »	0.89 »	14.100	7.05
20°86 »	0.93 »	14.065	7.03
21°93 »	0.96 »	14.030	7.02
22°	1.01 »	1.005 »	13.995	7.00
23°	1.10 »	1.05 »	13.960	6.98
24°	1.19 »	1.09 »	13.925	6.96
25°	1.27 »	1.13 »	13.895	6.95
26°	1.38 »	1.17 »	13.860	6.93
27°	1.50 »	1.27 »	13.825	6.91

Temperatura	K_w	$\sqrt{K_w}$	$-\log K_w$	pH
28°	1.62 10^{-14}	1.27 10^{-7}	13.790	6.90
29°	1.76 »	1.33 »	13.755	6.88
30°	1.89 »	1.37 »	13.725	6.86
31°	2.04 »	1.43 »	13.690	6.85
32°	2.19 »	1.48 »	13.660	6.83
33°	2.35 »	1.53 »	13.630	6.82
34°	2.51 »	1.59 »	13.600	6.80
35°	2.71 »	1.65 »	13.567	6.78
36°	2.92 »	1.71 »	13.535	6.77
37°	3.13 »	1.77 »	13.505	6.75
38°	3.35 »	1.83 »	13.475	6.74
39°	3.59 »	1.89 »	13.445	6.72
40°	3.80 »	1.95 »	13.420	6.71

Corrientemente para designar la concentración de hidrogenación se usa la expresión

$$pH = \log \frac{1}{C_{H^+}} = -\log C_{H^+} \quad [4]$$

y pH se lee « potencia hidrógeno » o « exponente hidrógeno » o comúnmente designando las letras « pH ». Igualmente puede decirse pOH para el valor $\log \frac{1}{C_{OH^-}}$.

Esta nomenclatura, propuesta por Sørensen, tiene numerosas ventajas, entre las que citaré la simplificación de los cálculos en las determinaciones eléctricas de la concentración de hidrogeniones (lo que más adelante veremos) y la obtención de cifras más simples y por lo tanto más fácilmente recordables.

El nombre pH deriva de lo siguiente: supongamos $C_{H^+} = 4.5 \cdot 10^{-8}$ (1).

(1) No olvidemos que $C_{H^+} = 10^{-7.35} = \frac{1}{10^{7.35}}$ significa una concentración $\frac{N}{10^{7.35}}$ de hidrogeniones, o sea que en cada litro hay $\frac{1}{10^{7.35}}$ grs. Hidrógeno al estado de

Podemos escribir también $C_{H^+} = 10^{-7.35} = \frac{1}{10^{7.35}}$ pues
 $4.5 \cdot 10^{-8} = 10^{-7.35}$.

Por otra parte

$$pH = \log \frac{1}{4.5 \cdot 10^{-8}} = 0 - \bar{8}.65 = 7.35.$$

Vemos así que pH expresa la potencia con la que figura 10 en el denominador del quebrado con numerador 1, que expresa la concentración de hidrogeniones.

Es decir, para $C_{H^+} = \frac{1}{10^{7.35}}$ tenemos $pH = 7.35$. Cuanto mayor sea pH, tanto menor es C_{H^+} e inversamente.

En muchos libros se encuentra aún los valores C_{H^+} en vez de pH ya generalmente aceptados, pero un simple cálculo permite traducir unos a otros, o más fácilmente el siguiente cuadro:

C_{H^+} (1)	pH	C_{H^+} (1)	pH
1.00×10^{-x}	X.00	0.28×10^{-x}	X .55
0.89 »	» 05	0.25 »	» .60
0.79 »	» 10	0.22 »	» .65
0.71 »	» 15	0.20 »	» .70
0.63 »	» 20	0.18 »	» .75
0.56 »	» 25	0.16 »	» .80
0.50 »	» 30	0.14 »	» .85
0.45 »	» 35	0.13 »	» .90
0.40 »	» 40	0.11 »	» .95
0.36 »	» 45	0.10 »	X+ 1.00
0.32 »	» 50		

(1) Algunos autores usan el signo [H] en vez de C_{H^+} para expresar concentración de hidrogeniones.

ión. El agua pura es $\frac{N}{10^7} = \frac{N}{10.000.000}$ en hidrogeniones y también en oxhidriliones, por lo tanto contiene por litro $\frac{1}{10.000.000}$ gr. H^+ y $\frac{17}{10.000.000}$ gr. OH^- pues H^+ pesa 1 y OH^- 17.

Para usar esta tabla basta darle a $[H^+]$ o C_{H^+} la forma que figura en la primer columna, y se encuentra al lado, en la segunda columna, el valor de p H que le corresponde. Así p. ej. a $[H^+] = 4.35 \cdot 10^{-6}$ le damos la forma $[H^+] = 0.435 \cdot 10^{-5}$ y en la tabla vemos que corresponde a un valor de p H comprendido entre 5.40 y 5.35, fácilmente interpolable.

Hemos visto que para el agua pura a 22° $K_W = 10^{-14}$ o sea según [3 a]

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$$

diremos que el agua pura a 22° tiene una p H = 7.

Podríamos también decir que tiene una p OH = 7, pero no se acostumbra, y se habla siempre de p H, pues conociendo p H se deduce fácilmente p OH.

En efecto

$$C_{OH^-} = \frac{K_W}{C_{H^+}}$$

$$\begin{aligned} \log C_{OH^-} &= \log K_W - \log C_{H^+} \\ - \log C_{OH^-} &= - \log K_W - (- \log C_{H^+}) \\ p OH &= - \log K_W - p H \end{aligned}$$

para el agua a 22° , $- \log K_W = 14$ y por lo tanto

$$p OH = 14 - p H.$$

Así una solución a 22° de p H = 4.35 tiene una p OH = 9.65.

Con el agua pasa como con todos los sistemas en equilibrio, que si bien la constante de disociación es invariable, no sucede lo mismo con la concentración de los iones que se forman.

C_{OH^-} y C_{H^+} dependerán de las sustancias disueltas en el agua. Si agregamos un ácido, p. ej. que forma hidrogeniones, tendremos que al aumentar C_{H^+} forzosamente disminuirá C_{OH^-} a fin de que se mantenga la igualdad

$$C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = K_W$$

Inversamente por adición de una base, aumenta C_{OH^-} y disminuye C_{H^+} .

Solamente en el agua pura, o en soluciones de sustancias

que no produzcan iones H^+ u OH^- , tales como las sales neutras de ácidos y bases fuertes, se verificará que el número de iones OH^- es igual al de iones H^+ .

Diremos entonces:

en una solución neutra.	$C_{H^+} = C_{OH^-}$
» » » ácida	$C_{H^+} > C_{OH^-}$
» » » básica	$C_{H^+} < C_{OH^-}$

o en otra forma:

en una solución neutra (a 22°) . . .	pH = 7.—
» » » ácida	pH < 7
» » » alcalina	pH > 7

y recíprocamente, por el valor de pH estableceremos si una solución es ácida, alcalina o neutra.

Debemos hacer notar que el predominio de uno de los iones no significa la desaparición del otro, pues por más que la concentración de uno de ellos aumente, la del otro nunca se anulará.

En efecto: siendo $K_W = C_{OH^-} \cdot C_{H^+}$ una cantidad finita distinta de cero, jamás podrán anularse ninguno de los factores del término de la derecha, si bien podrán tener valores tan pequeños como se quiera.

* * *

Hemos considerado hasta ahora soluciones puras de ácidos o bases. Analicemos el caso de soluciones ácidas en presencia de sales y en particular, el caso de los ácidos débiles en presencia de sus sales alcalinas.

Recordemos ante todo que las sales sódicas de todos los ácidos, aún los más débiles, están fuertemente disociadas en sus soluciones acuosas, y más aún, presentan el mismo fenómeno que hemos anotado al hablar de la disociación de los ácidos fuertes, es decir, que la constante de disociación aumenta con la dilución, en vez de mantenerse constante. Por lo general, podemos considerar, con suficiente aproximación, que en las soluciones no concentradas las sales sódicas están totalmente disociadas.

Es evidente que la disociación de un ácido será retrogradada por la presencia de sus sales sódicas y tanto más cuanto mayor sea la concentración de éstas.

Como veremos más adelante, presenta especial interés calcular los valores de pH de estas soluciones de ácidos-sales, como por ejemplo las soluciones de ácido acético, en presencia de acetato sódico.

De nuestra fórmula [2] deducimos (representando con A un grupo ácido monovalente cualquiera)

$$C_{H^+} = \frac{K C_{AH}}{C_{A^-}}$$

o representando las concentraciones con corchetes que encierran la sustancia cuya concentración expresan, tendremos

$$[H^+] = K \frac{[AH]}{[A^-]} = K \frac{[\text{ácido no disociado}]}{[\text{ión ácido}]} \quad [6]$$

En una mezcla de acetato de sodio y ácido acético la concentración del ácido no disociado es prácticamente igual a la del ácido libre, pues la sal muy disociada inhibe la disociación del ácido. Además, la concentración del ión ácido es prácticamente igual a la concentración de la sal, pues el acetato sódico lo consideramos totalmente disociado.

Aproximadamente podemos escribir para este caso, en lugar de [6]

$$[H^+] = K \frac{[\text{Acido acético}]}{[\text{Acetato sódico}]} \quad (1) \quad [6a]$$

(1) Haremos notar de paso que cuando la relación entre las concentraciones del ácido y la sal es la unidad tenemos que

$$[H^+] = K$$

es decir que $[H^+]$ expresa numéricamente el valor de K, naturalmente que con la aproximación de la fórmula [6a].

Conociendo K de un ácido podremos preparar una solución de $pH = \log \frac{1}{K}$ e inversamente, determinando pH de una solución mezcla ácido sal en la proporción $\frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} = 1$ obtendremos el valor de K de este ácido

$$K = \frac{1}{\text{antilog } pH}$$

Esta fórmula puede escribirse

$$\frac{1}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Acetato sódico}]}{K [\text{Acido acético}]}$$

y aplicando logaritmos

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \log \frac{1}{K} + \log \frac{[\text{Acetato sódico}]}{[\text{Acido acético}]}$$

En el siguiente cuadro, correspondiente a experimentos de Walpole, puede apreciarse la exactitud de esta fórmula.

$\frac{[\text{Acetato sódico}]}{[\text{Acido acético}]}$	$\log \frac{[\text{Acetato sódico}]}{[\text{Acido acético}]}$	$\log \frac{1}{K}$	pH calculado	pH medido (Walpole)
0.020	— 1.69	4.74	3.05	3.08
0.026	— 1.59	»	3.15	3.15
0.031	— 1.51	»	3.23	3.20
0.042	— 1.38	»	3.26	3.32
0.053	— 1.28	»	3.46	3.42
0.081	— 1.09	»	3.65	3.59
0.111	— 0.95	»	3.79	3.72
0.250	— 0.60	»	4.14	4.05
0.429	— 0.37	»	4.37	4.27
0.667	— 0.18	»	4.56	4.45
1.000	0.00	»	4.74	4.63
1.500	+ 0.18	»	4.92	4.80
2.33	+ 0.37	»	5.11	4.99
3.00	+ 0.48	»	5.22	5.09
4.00	+ 0.60	»	5.34	5.23
5.67	+ 0.75	»	5.49	5.37
9.00	+ 0.95	»	5.69	5.57
19.00	+ 1.28	»	6.02	5.89
25.67	+ 1.41	»	6.15	6.02
39.00	+ 1.59	»	6.33	6.21
79.00	+ 1.90	»	6.64	6.52

Sería más exacta la fórmula [6 a] si tuviéramos en cuenta la disociación incompleta del acetato sódico. Si α es su grado de disociación, α [acetato sódico] es la parte disociada y obtendremos mayor aproximación escribiendo

$$[H^+] = \frac{K [\text{ácido acético}]}{\alpha [\text{acetato sódico}]} \quad [7]$$

Recordemos que el grado de disociación $\alpha = \frac{\Lambda_C}{\Lambda_x}$ está dado por la relación existente entre las conductividades moleculares de la solución considerada de concentración C y la de una infinitamente diluida, por lo tanto totalmente disociada.

Para una solución $\frac{N}{10}$ de acetato sódico $\alpha = 0.79$, y para una $\frac{N}{100}$ $\alpha = 0.87$.

La fórmula [7] nos da el valor $[H^+]$ conociendo las constantes K y α y las concentraciones de ácido y sal de la solución. Da valores muy aproximados y usados con suficiente exactitud en la práctica, siempre que se trate de un ácido cuya disociación sea muy pequeña, comparada con la de la sal.

Si la disociación del ácido no es despreciable, como por ejemplo en el caso del ácido tártrico en presencia de tartrato de sodio, la fórmula [7] no es suficiente, pero es posible transformarla en otra más exacta.

Volvamos a la fórmula [6]. Llamemos [ácido] a la cantidad total de ácido libre y si $[H^+]$ es la cantidad de hidrogeniones (igual a la cantidad de iones acéticos) que ha producido, el ácido no disociado será [Acido] — $[H^+]$. En cambio los iones ácidos no serán ya iguales a los de la sal sódica sino que habrá que agregarles los provenientes del ácido, y tendrán un valor total de α [sal sódica] + $[H^+]$. En vez de [7] escribiremos:

$$[H^+] = \frac{K ([\text{Acido}] - [H^+])}{\alpha [\text{sal sódica}] + [H^+]}$$

de donde deducimos el siguiente valor de $[H^+]$

$$\frac{\alpha [\text{sal sódica}] + K}{2} + \sqrt{\left(\frac{\alpha [\text{sal sódica}] + K}{2}\right)^2 + [\text{Acido}]} \quad [8]$$

expresión muy importante, pues permite conocer $[H^+]$ de estas soluciones mezclas sal-ácido, siendo así posible preparar soluciones con una pH determinada.

En un próximo artículo haremos algunos cuadros con composición química de soluciones y sus correspondientes pH.

* * *

Consideremos ahora un fenómeno muy importante, relativo a la influencia sobre pH ejercida por ciertas sustancias disueltas.

Si a un litro de agua pura le agregamos 1 cc. de $HCl \frac{N}{100}$ obtenemos una solución $\frac{N}{100.000} HCl$ que por su enorme dilución estará totalmente disociada. El agua tenía $pH = 7$, la nueva solución tendrá $pH = 5$.

Si en vez de agua pura usáramos caldo de cultivo, con la misma adición de ácido le hubiéramos producido una variación de pH tan pequeña que con dificultad la apreciaríamos. En el caldo hay sustancias que se oponen a la variación de pH. Son muy abundantes y difundidas estas sustancias, sobre todo en los líquidos de los organismos y han recibido el nombre genérico de « puffer » (paragolpe) en alemán, « buffer » en inglés y « tampon » en francés. Estos vocablos expresan el concepto de resistencia, de oposición a modificación del medio, y como dichas sustancias desempeñan un papel *regulador* de la reacción en los líquidos orgánicos, se las ha llamado también « *reguladoras* » y « acción reguladora » al fenómeno que producen.

En los tres gráficos figs. 1, 2 y 3 (tomados de la obra de Clark « The determination of Hydrogen ions ») puede verse bien como se manifiesta la « acción reguladora ».

La figura 1 representa el siguiente experimento: a 10 cc. de soluciones al 1 % y al 5 % de peptona se le agregaban

cantidades variables de Na OH $\frac{N}{10}$ o de ácido láctico $\frac{N}{10}$. Las abscisas representan el número de cc. de reactivo agregado, la parte derecha corresponde a ácido láctico, la izquierda a Na OH. Las ordenadas representan los valores de pH de las soluciones de peptona, después de la adición de los reactivos. Las

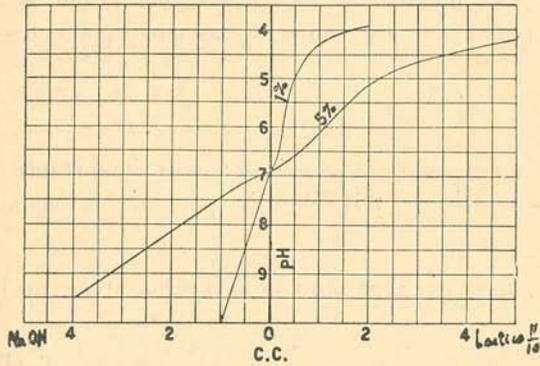


Fig. 1.

curvas son fácilmente interpretables. La solución de peptona al 5 % tiene una mayor « acción reguladora » que la al 1 %. Esta acción es más sensible para el ácido láctico, que para el Na OH. La « acción reguladora » es diferentes para distintos valores de pH.

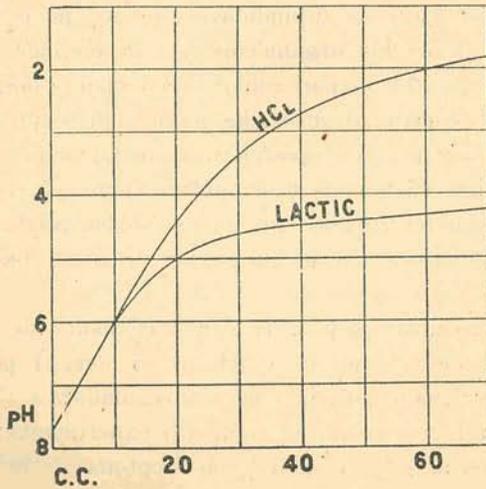


Fig. 2.

La fig. 2 representa la titulación de 50 cc. de $\text{PO}_4\text{H}_3 \frac{\text{M}}{10}$ (es decir, décimo molecular) con $\text{KOH} \frac{\text{N}}{10}$. En esta curva se destaca bien, la no-uniformidad de la « acción reguladora » pues la misma cantidad de KOH produce distintas variaciones de pH , como bien lo demuestran los varios puntos de inflexión.

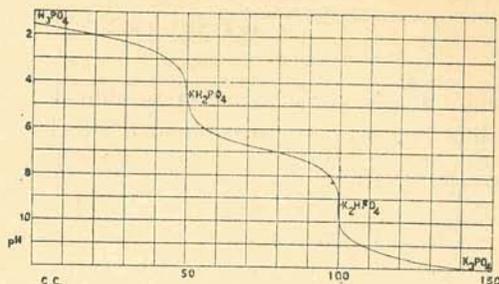


Fig. 3.

Finalmente la fig. 3 representa el diferente comportamiento de una misma sustancia reguladora por adición de distintos ácidos. En este experimento se han agregado a 100 cc. de infusión de carne cantidades crecientes de $\text{HCl} \frac{\text{N}}{5}$ y de ácido láctico $\frac{\text{N}}{5}$. Al principio los dos ácidos se comportan igualmente, pero luego el ácido láctico es menos activo que HCl para variar pH .

Esta acción reguladora es una propiedad general de todas las sales. Para un ácido débil son activas sus sales de bases fuertes (como el caso ya considerado de CH_3COOH y CH_3COONa), para una base débil, sus sales con ácidos fuertes. Pero aún los ácidos y bases fuertes pueden sentir la acción reguladora, como en el caso en presencia de sales de ácidos o bases débiles. Los fosfatos, carbonatos, acetatos, boratos, etc. son activos reguladores. Presentan además esta propiedad las sustancias protéicas, que tienen el doble carácter de ácidos y bases débiles (anfóteras) y quizás corresponda catalogar aquí a algunas suspensiones y coloides que presentan el mismo fenómeno.

Las soluciones desprovistas de reguladores no mantienen constante su pH, pues basta el CO₂ del aire para provocar variaciones apreciables. Es así que es imposible conseguir en el laboratorio agua destilada con pH = 7 y cuando se desea obtener un líquido con pH bien determinada se preparan soluciones con buena cantidad de reguladores, tales como las soluciones ácidas en presencia de sus sales a las que ya hicimos referencia.

* * *

Consideremos finalmente otra causa posible de la variación de pH, la dilución. Si a un litro de una solución normal de ácido la diluimos hasta $\frac{N}{5}$ puede suceder que la concentración de hidrogeniones se modifique tan poco, que resulte muy difícil revelar su variación. A este fenómeno se lo aprovecha eficazmente cuando se quiere determinar pH de un líquido del que se dispone poca cantidad, y como más adelante veremos, cuando se aplica el método colorimétrico a líquidos muy coloreados o turbios.

Para explicarnos este fenómeno tan anómalo aparentemente volvamos a nuestra fórmula [2 a] aplicada a un ácido AH, de anión A⁻.

$$\frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{AH}} = K$$

y supongamos que solo hay ácido AH disuelto en el agua, y que siendo monobásico $C_{H^+} = C_{A^-}$. Si llamamos C_T a la concentración de ácido total, tendremos que $C_{AH} = C_T - C_{H^+}$.

Escribiremos entonces que

$$\frac{(C_{H^+})^2}{C_T - C_{H^+}} = K$$

o sea

$$(C_{H^+})^2 + K C_{H^+} - K C_T = 0$$

Por lo tanto

$$C_{H^+} = -\frac{K}{2} + \sqrt{K C_T + \frac{K^2}{4}} \quad [9]$$

Si K es muy pequeño con respecto a C_T , puede escribirse:

$$C_{H^+} = \sqrt{K C_T} \quad [10]$$

Vemos así que cualquier variación de la acidez total C_T solo producirá una variación de C_{H^+} proporcional a $\sqrt{K C_T}$.

Si consideramos el ácido acético, cuya constante de disociación es $K = 1.86 \times 10^{-5}$, aplicando la fórmula [9] nos da el cálculo los siguientes valores:

Acidez total	C_{H^+}	pH
$\frac{N}{1}$	0.0044	2.36
$\frac{N}{5}$	0.0029	2.56
$\frac{N}{10}$	0.00136	2.86
$\frac{N}{100}$	0.00044	3.36
$\frac{N}{1000}$	0.00014	3.86

En la glicocola y la asparagina las variaciones de pH son insignificantes, al aumentar la dilución, como lo muestra el siguiente cuadro:

Conc. molecular	pH glicocola	pH asparagina
1.0	6.089	2.954
0.1	6.096	2.973
0.01	6.155	3.110
0.001	6.413	3.521
0.0001	6.782	4.166

Si en vez de una solución pura de ácido, como la que acabamos de estudiar, se trata de una solución de ácido en presencia de sales u otros reguladores, la acción de la dilución será aún menor, hasta el punto de que en el caso del suero sanguíneo, caldos de cultivo, saliva, etc., una dilución al quinto o más no produce variación apreciable de p H.

Referente a la influencia de las sales sobre la variación de p H por dilución vimos ya, por la fórmula [6 a]

$$[H^+] = K \frac{[\text{Ácido acético}]}{[\text{Acetato sódico}]}$$

que en estas soluciones el valor de p H depende de la relación existente entre sus concentraciones en ácido y su sal, independientemente del valor absoluto de ellas. Esta es una fórmula aproximada y por lo tanto estas consideraciones son válidas dentro de ciertos límites. Wampole ha comprobado que en soluciones mezclas de ácido acético y acetato sódico, con una cierta relación $\frac{CH_3 \cdot CO OH}{CH_3 \cdot CO O Na}$, su p H varía solo de 0.08 al ser diluída 1:20.

* * *

Hasta ahora hemos analizado el caso de ácidos monobásicos, y podríamos ahora encarar el estudio de las soluciones de ácidos polibásicos y de cuerpos de función ácida y alcalina como los amino-ácidos. Pero no lo haremos, pues consideramos que con lo dicho hay elementos suficientes para comprender los métodos de determinación de p H, lo que será objeto de un artículo próximo y es la finalidad remota de éste.

Sin embargo, a los que deseen conocer más completamente la teoría del asunto les recomendamos la lectura del librito « Die Wasserstoffionkonzentration » de Leonor Michaelis, editado por Julius Springer, Berlin 1914.

RAUL WERNICKE.

De Alberto J. Zanetta

PROCEDIMIENTO DEL « BARRO ACTIVADO »

para la depuración de líquidos cloacales

Ley 10998. — ARTÍCULO 1.º Autorízase al Poder Ejecutivo para proceder por intermedio de las Obras Sanitarias de la Nación al estudio, proyecto y construcción.

a) De las obras de provisión de agua corriente y cloacas para todas las ciudades de la República, que tengan más de 8000 habitantes en su planta urbana.

b) De las obras de provisión de agua corriente para los pueblos de la República, que tengan más de 3000 habitantes en su [planta urbana.

.

La ley 10998 sancionada el 30 de septiembre de 1919, de cuya trascendencia para nuestro país lo indica el artículo primero, trae aparejado problemas interesantes que se relacionan con su fin.

El doctor Atilio A. Bado, cuyo conocimiento es amplio e indiscutible en la materia, me indicó la conveniencia de estudiar el nuevo método del *barro activado*, para la depuración de líquidos cloacales.

Su estudio requiere un tiempo amplio, lo que no me permite, sino esbozar, mi labor. Actualmente mis estudios se orientan en resolver el problema de una aeriación barata, lo más posible, de la acción de diversos elementos, en especial del manganeso, y microorganismos para facilitar la depuración.

Breves consideraciones sobre los diversos métodos utilizados para el tratamiento de líquidos cloacales. — El suministro de agua potable y la dotación de cloacas a una ciudad o pueblo, constituyen dos problemas que se complementan entre sí. Evidente es la importancia del primero, pero tanto o más lo es el segundo por los efectos que pueden causar — los desperdi-

cios orgánicos — como focos de infección directa, o indirecta por la contaminación de los terrenos que han de servir para otros fines, y de las aguas que han de utilizarse en el consumo.

La destrucción de los detritus orgánicos, fuera de toda aglomeración humana, por la acción combinada de los microorganismos aerobios y anaerobios, impide todo amontonamiento de aquellos, pero esto no se repite en las regiones pobladas en que los desperdicios y restos de todo orden son muchos mayores que los que esos seres tan infinitamente pequeños como numerosos pueden convertir en productos gaseosos e inorgánicos, amén de la acción bactericida que ejercen sobre los otros gérmenes patógenos. Este problema se resuelve por medios artificiales en que la aplicación de los elementos naturales juegan un rol importantísimo.

Dichos métodos se hallan intimamente ligados con la situación geográfica de la población, con circunstancias de orden económico y con la actividad de sus habitantes; por lo tanto los métodos a aplicarse serán tanto más diversos como este conjunto de causas sean más discordes.

Los sistemas adoptados hoy en día en las diversas partes del mundo, tratándose para líquidos cloacales normales, sin entrar a estudiar las aguas residuales de diversas industrias son:

I... — *Depuración por mares y ríos.*

II.. — *Depuración por terrenos.*

III. — *Depuración biológica* ya sea con el sistema de doble contacto con inmersión total intermitente, o con el sistema de lechos percolectores.

Antes de considerar el nuevo método que se está aplicando en algunas ciudades del mundo, bueno es hacer algunas observaciones sobre los precedentemente citados.

La depuración, o mejor dicho, la eliminación de los líquidos cloacales arrojándolos a mares o ríos, si bien sencillo, económico y de fácil aplicación, sin consecuencia de ninguna especie cuando se trata de grandes extensiones de aguas o ríos muy caudalosos, es un sistema que puede ser muy pernicioso en muchos casos.

La ciudad de Buenos Aires, es de todos conocida, tiene su red cloacal que desagua en el Río de La Plata, y lo hace des-

pués de internarse su caño principal, un cierto trecho. Las «Obras Sanitarias de la Nación» realizó estudios sobre las consecuencias que podrían acarrear estos líquidos sobre las aguas del Río y se llegó a la conclusión que a pocos centenares de metros, aún aguas abajo, ya no existían ni rastros de ellos.

Pero si este hecho es interesante no quiere decir que el procedimiento sea siempre práctico, tratándose de otros ríos y otras poblaciones. Ríos de caudal como el Plata no es sino un caso especial y baña una pequeña costa de la provincia de Buenos Aires. En nuestra República fuera del Paraná y Uruguay — que no son comparables con aquel — no existen ninguno digno de tenerse en consideración, puesto que ellos son ríos de deshielos o que tienen cierta cantidad de agua en épocas lluviosas.

Una contaminación en las aguas de un río a más de ser un foco de infección para la ciudad o pueblo, es también peligrosísimo para las poblaciones contiguas que se han de servirse de dichas aguas.

Bien, pues, los accidentes físicos limitarían la aplicación de este método a muy pocas ciudades de la República; las más son mediterraneas.

En cuanto al procedimiento por depuración mediante los terrenos requiere grandes extensiones de tierra, tanto más grandes cuanto mayor sea el líquido a depurar, tiene, también, el peligro que si el proceso no ha sido llevado con toda precaución todos los microbios patógenos no han sido destruidos y pueden pasar a las legumbres o plantas pequeñas y comestibles que han sido regadas por las aguas previamente desembarradas de sus mayores impurezas. No es posible utilizar este método en poblaciones de cierta densidad.

Las ventajas indiscutibles que presenta el método biológico son muchas y de ellas hablaremos al tratar el moderno procedimiento del barro activado.

Procedimiento del barro activado. — La depuración de los líquidos cloacales con el llamado *barro activado* es un procedimiento cuyos primeros ensayos positivos datan del año 1911,

consistiendo en tesis en la acción combinada de aeriaje y agitación de dichos líquidos.

Se hace pasar una corriente de aire en el agua cloacal durante el tiempo necesario para nitrificar el amoníaco que ellas contienen, se decanta, reemplazandose por otra que se aera en las mismas condiciones. Prosiguiendo esta operación se llega después de 15 a 20 días a obtener la nitrificación deseada después de una hora y media de aeriaje en lugar de treinta que requería en un comienzo. En la práctica, cuando la nitrificación llega a esta actividad se dice que el *barro* está *activado*.

Los primeros ensayos para depurar los líquidos cloacales mediante aeriación se efectuaron en el año 1881 por Dupré y Dibdin, seguidos por otros del coronel Naring, Hartland (1886), Drown (1891), Mason y Hine (1892) y Fowber (1897) pero todos ellos con resultados negativos, resultados que no hallaban en la aeriación sino un factor superfluo.

En 1911 publicados por Black y Phelp su informe sobre el desague de las aguas cloacales en la Bahía de New York, describen una serie de experiencias que verificaron con el objeto de determinar un dispositivo de aeriaje artificial conveniente para obtener una depuración parcial de ellas a un precio razonable.

Sin detallar sus experiencias llegaron a las conclusiones siguientes:

La aeriación producida por 0.68 litro de aire por litro de agua cloacal bruta deja un exceso de oxígeno disuelto, lo que no reportaría ventaja alguna aumentar la cantidad de aire. Para el effluente de los pozos sépticos la misma cantidad de aire no da un igual resultado; aumentando dicha proporción y doblando simultaneamente el tiempo de contacto del aire con el effluente no se obtiene un exceso de oxígeno disuelto tan importante para el agua bruta. Tiene gran ventaja, entonces reducir a lo que sea posible la duración del tratamiento séptico.

En las experiencias citadas el precio de la aeriación establecido fué de 2,20 francos por 1000 m³ de agua cloacal tratada. La instalación para tratar 1000 m³ por día costaría 2.200 francos es decir 1/26 del precio de construcción de los lechos per-

colectores, deduciendo el valor del terreno. La relación del precio disminuiría aumentando la cantidad de agua a tratar.

En ciertas experiencias Clarek y Adams observaron la clarificación de los líquidos cloacales por aeriaje y estudiaron la acción de ciertos organismos verdes. En otras hechas en tanques con pizarras verticales y aeriano el agua desde el fondo durante cinco horas, retirando el líquido cuando se suspendía el aeriaje, vieron que, todas las materias en suspensión eran retenidas por las vegetaciones pardas de las pizarras; en el fondo del recipiente se encontraba casi todo el barro acompañado de las materias en suspensión que se depositaban fácilmente. Este barro era prácticamente sin olor. El agua cloacal así tratada era menos putrescible y su costo 2.42 francos. Por otra parte a más de la estabilidad se conseguía separar las materias en suspensión y a coagular en gran parte las albúminas.

El hecho, observado también de que el agua de cloaca después de aeriación no desprende más olores desagradables es de importancia indiscutible.

Fowler y Munford son autores de trabajos interesantísimos, siendo digno de notarse el hecho de haber aislado un organismo aerobio facultativo que ejercía una acción específica sobre las soluciones de hierro especialmente en presencia de materias albuminoides y demostraron que un agua de cloaca puede ser suficientemente clarificada por ese medio cuando el organismo se desarrolla en presencia de pequeñas cantidades férricas siempre que el líquido mantenga condiciones de aerobiosis (aeriaje).

El agua de cloaca despojada previamente de las porciones mayores de materias sólidas, adicionada de una pequeña cantidad de sal férrica (14 mmgr.) y aeriano por una corriente de aire hasta la clarificación (6 horas) después de un cierto tiempo de reposo (6 horas) era dirigido sobre un lecho bacteriano. El líquido cloacal de Davyhulme y el efluente de los Fangues sépticos de las aguas de cloaca de Manchester así tratadas han dado un efluente límpido brillante y no putrescible.

Ardem y Lockett primero y luego Ardem solo continuaron las experiencias y en unas preliminares aeriano el líquido

cloacal hasta nitrificación completa llegó a obtener el resultado de que hablamos al principio de este capítulo, sentando el principio de la purificación del *barro activado*.

Estas experiencias efectuadas sobre pequeños volúmenes en el Laboratorio fueron luego realizadas en grandes volúmenes en Riviers (Manchester).

Clarek, Barthow y otros estudiaron el problema en EE. UU. de N. A., diversos investigadores en Inglaterra y Francia y de esta bueno es citar a Cambier y Dienert de cuyos trabajos hablaremos más adelante.

Este es también un método biológico y basado en la oxidación de la materia orgánica y para obtener un buen effuente es necesario eliminar previamente del líquido las materias grandes y pesadas de muy difícil oxidación, haciendo pasar las aguas por tejidos de alambre, convenientes al caso; un aeriaje continuo llevandolo al máximo, tratandose al mismo tiempo que el barro y agua estén en íntimo contacto.

De no cumplirse estas condiciones, aún lo sea en parte puede suministrar un mal effuente.

Obtener el *barro activado* como ya indicamos es uno de los procedimientos conducentes pero, largo. Otro método consiste en recoger el *humus* de los lechos bacterianos percolectores, que se presenten en partículas más o menos rojizas y aeriarlos con agua cloacal en tiempo relativamente corto. Hay que cuidar que el humus no tenga productos de desintegración.

Los barros que no han llegado a tener la actividad de los anteriores y que se pueden obtener aerianado líquidos cloacales de 6 a 48, se llaman *parcialmente activados*, clarifican los líquidos y nitrifican, pero en menor escala.

* * *

Dienert, refiriéndose al fenómeno mismo de la aeriación en el líquido cloacal dice:

« La aeriación elimina el CO_2 y precipita el CO_3Ca que gracias al fenómeno de adsorción, muy intenso en estas condiciones, arrastra una parte de las materias orgánicas en suspensión y disolución. Todos los que se han ocupado del barro ac-

tivado han reconocido que la materia orgánica ha sido retenida en el barro.

« Nuestros ensayos hechos en la ciudad de París han demostrado que la alcalinidad del agua cloacal disminuye de 18 mgr. de cal a 60 después de una hora y media de aeración. Por otra parte los barros activados encierran aproximadamente 50 % de materias minerales — sobre todo CO_3Ca — 20 % de materias albuminoideas y 30 % de no albuminoideas. El fenómeno intenso de adsorción se manifiesta cuando el $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ se descompone y entonces es fácil poner en evidencia cuando se analiza los depósitos de CO_3Ca encontrados a lo largo de los acueductos de la ciudad de París. Durante estas dos horas de aeración, de las aguas de cloaca, las $\frac{3}{4}$ partes de las materias albuminoideas y amoniacales son retenidas en el barro.

« Nuestros ensayos han demostrado que más barro hay más rápida es la nitrificación. El barro se dice activo cuando en la cuba donde se efectúa la aeración hay bastantes partículas de CO_3Ca , seguidas de una fermentación nítrica, para oxidar el amoníaco ».....

R. Cambier en un trabajo publicado en Julio del año ppdo. estudia la acción del sulfuro de hierro y al respecto dice:

« El barro activado contiene una notable proporción de hierro al estado de sulfuro que contribuye a darle su coloración pronunciada. Cuando por una razón cualquiera su actividad ha disminuído o desaparecido, no es raro observar que toma una coloración rojiza debido a la presencia de hidrato férrico. Todos los casos que tienden a destruir el sulfuro de hierro o modificar su estado físico (acidez del medio, color, agentes coagulantes, etc.) tienden igualmente a destruir la actividad del barro. »

Las experiencias que efectuó Cambier fueron hechas sobre dos muestras A y B de barro vueltos poco activos ya sea para fijar NH_3 como para nitrificar. Dichos barros (300 cc.) han sido puestos cada día en contacto con agua cloacal fresca (F) y aeradas durante 14 horas; en un momento dado se le agregó alrededor de 45 mmgr. de SFe sea natural o recientemente precipitado y este sea al estado de precipitado o

formado en el seno mismo del barro, vertiendo simultáneamente soluciones equimoleculares de sulfato ferroso y sulfhidrato de amonio.

Se ve (Cuadro I) que la reactivación del barro ha coincidido casi exactamente con la introducción de sulfuro de hierro como también en lo concerniente a la fijación del amoníaco y a su nitrificación ulterior. Las cifras elevadas de HNO_3 observadas en el barro A se debe a que según la manera operada una cierta cantidad de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ha sido introducida al mismo tiempo que el S Fe y esta cantidad suplementaria se ha encontrado fijada y nitrificada simultáneamente con el amoníaco del agua cloacal.

Otras experiencias han sido hechas con barros, fijando bien el NH_3 pero la nitrificación ha sido débil; estos barros eran rojizos.

I.

Marzo	I (Barro A)		II (Barro A)		III Barro B	
	NH_3	HNO_3	NH_3	HNO_3	NH_3	HNO_3
Del 3 al 12.	no hay fij.	0	no hay fij.	0	no hay fij.	0
» 12 » 13.	» » »	0	» » »	0	» » »	1
» 13 » 14.	» » »	0	» » »	1	» » »	3
» 14 » 15.	» » »	0	» » »	2	» » »	3
» 15 » 16.	vestigios	30	» » »	2	» » »	4
» 16 » 17.	»	18	vestigios	80	fij. parc.	0
» 17 » 19.	»	13	»	20	fij. cas. tot.	22
» 19 » 20.	»	13	»	17	3	28
» 20 » 21.	»	20	»	18	vestigios	26

NOTA. — (Cuadro I). (Barro A): El 15 adición de SO_4Fe y SHNH_4 - II (Barro A) el 16 adición de SO_4Fe y SHNH_4 - III El 15 adición de S Fe natural.

En el ensayo I siguiente (cuadro II), me he limitado a agregar un poco de SHNH_4 para transformar al estado de sulfuro de hierro, el que ellos tienen normalmente. En los ensayos II y III se ha agregado como más arriba algunas gotas de soluciones equimoleculares de SO_4Fe y SHNH_4 de manera de obtener 45 mgr. de S Fe en el seno mismo del barro.

II.

	I		II		III	
	NH ₃	HNO ₃	NH ₃	HNO ₃	NH ₃	NHO ₃
26 a 27 de abril.	vestigios	7	vestigios	6	vestigios	2
27 de abril	adic. de SH NH ₄		adic. SH NH ₄ y SO ₄ Fe ₄		adic. SH NH ₄ y SO ₄ Fe	
27 a 28 de abril.	vestigios	80	vestigios	55	vestigios	55
28 » 29 » »	»	17	»	14	»	13
29 » 30 » »	»	13	»	8	»	8
30 abril/1 mayo.	»	17	»	10	»	8
1 mayo a 3 mayo.	»	18	»	13	»	2
3 » » 4 »	»	13	»	13	»	2

Esta vez también la aparición del poder nitrificador ha coincidido con el aporte de sulfuro de hierro al barro. Por otra parte me aseguré por varias experiencias (cuadro III) que la sal amoniacal introducida al mismo tiempo que el sulfuro de hierro no había ejercido sobre los barros acción excitante alguna.

III.

Junio	NH ₃	N NO ₃
Del 5 al 7.	vestigios	3
» 7 » 8.	»	6
» 8 » 9.	»	3
Día 9.	adic. de 28 mgr. de N amoniacal por litro	
Del 9 al 10.	vestigios	5
» 10 » 11.	»	2
» 11 » 12.	»	1

Cambier termina afirmando que el sulfuro de hierro, es un factor importante para la acción depuradora y nitrificadora que este barro presenta con respecto al agua cloacal.

Hechos en groso modo algunos ensayos, he podido ver que la acción de los vestigios de manganeso favorecen las reacciones y favorecen la oxidación del amoníaco. Ensayos más completos estoy empeñado en realizar.

Los estudios de Crawford y Bartow determinan que el barro aumenta su poder fertilizante por enriquecimiento en N y Pa OH (5.1 y 3 % respectivamente) pero por aeración intensiva disminuyen estos.

* * *

La forma de los recipientes de aeración es un factor importante y varía si su uso es continuo o no.

El modo discontinuo, comprende los períodos de aeración reposo, desagotamiento del líquido y nuevo rellenamiento. Estos períodos varían con la composición de los líquidos, estableciéndose por tanteos. Este método requiere que el agua caiga de cierta altura, lo que para elevarla es necesario un bombeo

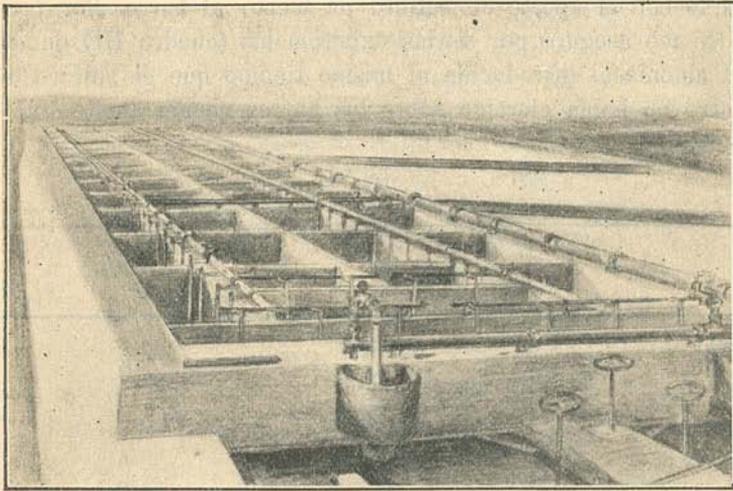


Fig. 1.

previo, pero en cambio la aeración es más igual y completa que en el sistema continuo; y es bueno recalcar que la aeración es un factor importantísimo, la que se hace producir desde el fondo, ya sea con tubos agujereados como en un comienzo, o con difusores — los que han disminuído el costo de la aeración — o bien ayudados con pulsómetros que han hecho más barata la operación.

En los tanques se han hecho subdivisiones y puesto numerosos obstáculos con el objeto de hacer recorrer el máximo posible al aire y mantener el máximo de tiempo con el mínimo de costo, en contacto, el agua con el barro.

Para los dispositivos de uso continuo tienen un tanque próximo para decantar el barro que pasa del primero y poder recogerlo, utilizandole nuevamente.

Interesante es el modelo de instalación que se ha hecho en Davyhulme por la « Manchester Corporation Sewage Works » y que acompaña a este trabajo (fig. 1).

El método puede sufrir variantes según la composición de las aguas, pues las de industrias dificultan la operación especialmente las que encierran productos bacterianos o reductores.

Pero tratandose de nuestra República las aguas cloacales no son sino de composición corriente variando su dilución, pero no entre límites muy grandes, como pueden verse en el cuadro siguiente y comparar esas aguas analizadas y procedentes de distintos puntos, con otras residuales de mataderos.

Procedencia	Corrientes	Corrientes	Corrientes	Santa Fé	Santa Fé	Santa Fé
Color.....	parduzco	amarillenta	amarillenta	parduzco	amarillenta	am. pard.
Olor.....	pútrido	—	—	pútrido	—	—
Aspecto.....	turbio	opalino	opalino	turbio	opalino	turbio
Sedimento.....	abundante	regular	regular	regular	regular	regular
Reacción.....	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina
Materias en suspensión						
{ orgánica.....	43.0	94.0	52.0	56.0	99.0	59.8
{ mineral.....	27.0	50.0	38.0	54.0	70.0	21.0
Residuo . { a 105°.....	200.0	344.0	324.0	350.0	444.0	724.0
{ al rojo.....	160.0	296.0	288.0	274.0	324.0	552.0
Pérdida por calcinación.....	40.0	48.0	36.0	76.0	120.0	172.0
Materia orgánica						
{ soluc. ácida.....	30.5	32.4	28.4	38.0	42.5	92.0
{ soluc. alcalina...	23.0	20.4	20.8	29.5	31.0	70.0
Oxígeno absorbido						
{ en 3 m (a).....	6.5	7.0	7.2	8.5	9.0	15.0
{ en 3 m (d).....	5.5	8.0	9.4	7.5	8.5	17.0
{ en 4 h.....	14.0	19.0	15.4	14.34	13.0	44.5
Amoníaco libre y salino.....	28.9	34.0	44.2	38.0	42.0	43.9
Nitrógeno						
{ amoniacal.....	23.8	27.98	36.37	28.2	34.56	40.0
{ org. total.....	9.8	9.3	7.80	25.4	13.6	19.0
{ org. disuelto.....	7	7.1	5.92	22.8	9.7	16.8
{ org. en suspensión.	2.8	2.2	1.88	2.6	3.9	2.8
Nitratos en N ₂ O ₅	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.
Nitratos en N ₂ O ₃	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.
Cloruros en Cl.....	42.6	56.8	42.6	4.97	56.8	134.0
Hidrógeno sulfurado.....	2.0	9.52	12.5	5.4	4.42	5.75
Alcalinidad en H ₂ SO ₄	156.8	142.2	14.71	255.0	176.4	265.2

Paraná	Santiago del Estero	Santiago del Estero	Córdoba	Salta	Tucumán	Wilde (Cap.)	Mataderos	Mataderos
parduzco	parduzco	am. pard.	pardo claro	amarillento	pardo	pardo	rojo	rojo
pútrido	pútrido	pútrido	pútrido	lig. pútrido	pútrido	pútrido	olor a sangre	a sangre
turbio	turbio	turbio	turbio	opalino	turbio	turbio	turbio	turbio
abundante	regular	regular	abundante	escaso	abundante	abundante	abundante	abundante
alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina
39.4	92.0	68.0	124.0	39.0	114.0	269.0	1294.0	700.0
16.6	58.0	30.0	96.0	22.0	100.0	117.0	840.0	230.0
384.0	608.0	680.0	732.0	480.0	384.0	728.0	1052.0	1750.0
344.0	524.0	560.0	552.0	388.0	300.0	566.0	552.0	825.0
40.0	84.0	120.0	180.0	92.0	84.0	162.0	500.0	925.0
27.5	39.5	43.5	57.0	34.0	51.5	41.5	740.0	368.0
21.0	30.5	31.5	48.0	26.5	42.5	35.5	640.0	280.0
6.5	9.0	7.2	24.0	9.0	10.5	10.5	64.9	61.96
5.5	7.5	12.6	20.0	9.0	9.0	10.0	68.3	39.56
13.5	14.5	20.5	36.50	16.0	19.5	19.0	107.98	108.44
51.0	39.1	42.5	51.0	35.0	52.0	61.2	163.2	125.8
42.0	32.2	35.0	42.0	28.8	42.0	50.4	134.4	105.6
25.0	19.6	14.0	26.1	18.5	55.0	15.4	201.6	131.6
18.2	15.4	9.8	18.3	14.1	42.0	11.2	128.4	98.0
7.0	4.2	4.2	7.8	4.4	13.0	4.2	72.8	33.6
no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.
no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.	no cont.
35.5	56.8	99.4	113.6	93.9	56.8	120.7	284.0	142.0
6.1	3.4	5.1	20.4	3.74	3.0	6.12	28.6	30.0
313.8	313.8	343.2	411.6	205.8	343.0	304.0	294.0	490.0

Claro está, que también es digno de tenerse en cuenta el agua de consumo, pues es preferible que ella sea algo bicarbonatada cálcica, pues ésta al pasar a las cloacas con su $(\text{CO}_3 \text{H})_2 \text{Ca}$ facilitará la formación del barro.

Otro factor importante es el sistema de cloacas, sea unitario o no, pues si las aguas de lluvia han de ir a la red cloacal disminuirán la concentración de los líquidos pero aumentarán la cantidad a depurar.

Ya dijimos que la proporción del barro activado debe ser tanto mayor cuanto mayor cantidad de aguas residuales tenga, y ésta proporción varía de 20 a 25 % del volumen total del recipiente. En Manchester se ha observado que aumentando la proporción del barro a 40 % se obtuvo un efluente mejor depurado (aeritando el agua durante 2 horas) que el efluente cuyo líquido fué tratado por 20 % de barro y 4 horas de aeración. Esta proporción del 40 % no puede ser siempre adoptada, porque ella complica mucho el trabajo de decantación.

Las dificultades de depuración de ciertas aguas de cloaca son también mayores, las que requieren una aeración que puede llegar a 6 horas, pero ésta puede hacerse menos intensa según el grado de depuración que se quiera obtener.

* * *

En otro capítulo hice referencias sobre la acción bactericida que ejerce la nitrificación, en la depuración agrícola. Igual fenómeno ocurre con el barro activado llegando en algunos casos hasta hacer desaparecer el *Bacterium coli*; pero la intensidad de dicha acción bactericida varía según las diversas estaciones climatéricas; es mayor en verano que en invierno.

Sobre el fenómeno mismo de la purificación del barro activado no se puede admitir una acción aislada sea microbiana, física o química. Creo que la primera es la más poderosa y ella tampoco se le puede atribuir a un solo tipo de germen, muchos y diversos concurren a dicha función, unos descomponiendo las materias orgánicas de constitución más compleja a más simples, otros transformando estas en NH_3 , CO , etc. y

otros transformando los compuestos nitrogenados en nitratos. La condición de aerobiosis, confirmaría la creencia de que los fenómenos que se producen aquí, son semejantes a los que en pequeña escala se producen con cierta lentitud en los sitios donde se aglomeran detritus orgánicos.

* * *

La composición del barro activado ha sido objeto de muchas investigaciones, ya vimos la composición que le asigna Dienert. Según otros análisis y de barros provenientes de distintas ciudades, donde se le utiliza, llegan a los datos que a continuación acompaño:

	Withington	Manchester	Solford
Perdida al rojo	70.4 y 75.2 %	64.7 %	54.3 %
Materias minerales . .	29.6 y 24.8 »	35.3 »	45.5 »
N. total (en N)	6.0 y 6.4 »	4.6 »	3.75 »
Fosfatos (en P ₂ O ₅) . .	4.2 y 3.8 »	2.6 »	2.1 »
Mat. grasas, etc. . . .	7.5 »	5.8 »	4.8 »

El barro, lógico es que varíe en su composición según de donde provenga, pues los líquidos a tratar son diversos y sus variaciones influyen directamente sobre su constitución.

Se suele presentar de aspecto gelatino, de color pardo, a veces algo rojizo, con olor terroso y acompañado de una enorme cantidad de agua. Se le ha ensayado privar de esta ya sea por presión, abandonandolo en lechos filtrantes o como últimamente se ha ensayado, para pequeños volúmenes, con aparatos centrifugadores.

En su composición hemos determinado la proporción de N y P₂O₅ y su porcentaje en estos elementos hacen del barro activado un excelente abono y sus efectos los podemos ver sobre el crecimiento de una planta ya normal, ya tratado con dicho abono (fig. 2).

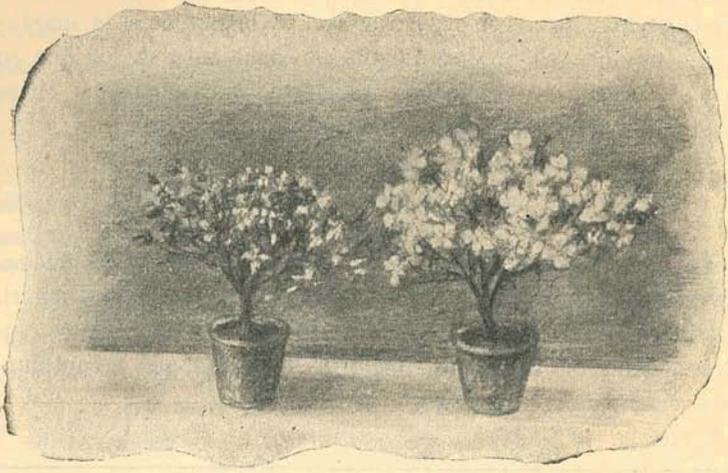


Fig. 2.

CONCLUSIONES.

Su estudio es indispensable, en especial para nuestro país, que inicia una época de actividad grande en la instalación de obras sanitarias. Presenta una serie de ventajas indiscutibles.

Un terreno pequeño, es suficiente, menor aún que el necesario para el método biológico, y por lo tanto donde su valor es grande, es un factor digno de considerarse.

El efluente del barro activado es más puro que el de los lechos percolectores, lo que influye cuando esos líquidos deben atravesar zonas pobladas o terrenos que han de servir para otros usos.

La depuración es bien rápida y no requiere mano de obra de mayor costo, ni mano que entretenga su proceso.

Tenemos como producto secundario, el barro que se acumula y puede venderse a alto precio como excelente abono.

En cambio se objeta: que el costo de la aeración es grande, claro está en sentido relativo, y este debe ser el principal empeño de las próximas investigaciones; que las aguas industriales perjudican la marcha de la depuración, pero las ciudades de nuestro país no se encuentran en dichas condiciones, y tam-

bién se objeta las irregularidades del caudal, pero esta objeción es débil pues se puede evitar fácilmente dicho inconveniente.

Es bueno hacer notar que en el método del barro activado no existen molestias locales de olores y moscas.

Para terminar quiero acompañar unos datos interesantes que E. Rolants cita sobre la instalación de Lila para la depuración biológica de 32.000 litros diarios.

Los gastos de instalación estaban avaluados en 1.905,200 francos, excluyendo el terreno. Estos gastos se reducirían con el nuevo procedimiento a 682.872 francos, es decir una economía de 1.219.328 francos; los gastos de funcionamiento se elevarían de 41.000 a 54.000 francos; pero el interés del capital colocado al 5 % sería superior a 61.000 francos.

Laboratorio de las Obras Sanitaria de la Nación.

BIBLIOGRAFÍA.

COL. W. M. BLACK AND PROF. E. B. PHELPS, *Contribution from the sanitary research laboratory and sewage experiment station* (1911).

H. W. CLARK AND G. G. ADAMS, *Aeration as an aid to filtration of sewage.*

E. ROLANTS, *Un nouveau procédé d'épuration des eaux d'égout.*

ÉLSNER, SPILLNER, ALLEN, *Sewage Sludge.*

R. CAMBIER, *Sobre depuración de aguas cloacales con barro activado* (Comp. Rend. 5 Julio 1920).

F. DIENERT, *Que es el barro activado?* (Comp. Rend. 31 Diciembre 1917).

E. BARYOW, *Purification of sewage by aeration in the presence of activated sludge, « Activated Sludge limited ». The Activated sludge procese Kayser. « Microbiologie agricole ».*

Esta Revista espera sus trabajos. Mande los que signifiquen un esfuerzo personal.

¡Vd. no es socio del Centro, porque lo domina la apatía por los problemas estudiantiles!

¿Quiere Vd. que la camaradería entre los estudiantes de Quimica llegue al máximo? ¡Hágase socio de nuestro Centro!

De M. Armendáris

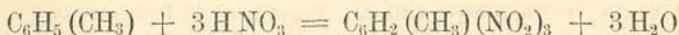
EL TROTYL Y SU PREPARACION EN EL LABORATORIO

La importancia que tiene este compuesto como explosivo, puesta de manifiesto durante la última guerra, y las valiosas aplicaciones de que es susceptible en los trabajos de voladura de ingeniería, minas y agricultura, hace que tenga cierto interés su preparación en el laboratorio, donde podría servir, como ejemplo de nitración.

Sinónimos: trolita, tolita, trilito, trinol.

Uno de los homólogos superiores del benceno, el tolueno, origina por nitración varios compuestos, de los cuales el más importante por sus aplicaciones, es el trinitrotolueno, producto de la nitración al máximo de aquel compuesto.

Tolueno y ácido nítrico reaccionan en fases sucesivas que pueden sintetizarse en la siguiente ecuación:



Pero el fenómeno es más complejo: se verifica un cierto número de reacciones laterales, lo que da lugar a la formación de isómeros del trinitrotolueno, entre ellos el α o derivado 1-2-4-6, que se produce en mayor cantidad en las condiciones que pasamos a describir.

Tanto en el laboratorio como industrialmente se parte del tolueno, cuya nitración se efectúa habitualmente en tres fases, por ser la marcha que origina mayor rendimiento.

- 1.^a faz: formación de mononitrotolueno;
- 2.^a » » » dinitrotolueno;
- 3.^a » » » trinitrotolueno.

PRIMERA NITRACIÓN.

Como agente nitrante se usa una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 , tanto más concentrada cuanto más se avanza en el proceso.

Para una parte de tolueno puro, p. ej. 20 ó 30 gramos se tomará:

1 p. HNO_3 d:1,44
1,5 p. H_2SO_4 d:1,84

Hay que hacerla previamente agregando el H_2SO_4 al HNO_3 , evitando sobrepasar 70° - 80° ; mezclados los ácidos se reduce la temperatura a 30°C , y entonces se agrega el tolueno en pequeñas porciones.

Se origina una coloración parda que desaparece por agitación; esta debe ser continua para el buen resultado de la operación.

De este modo se consigue en toda la masa una temperatura que *debe mantenerse* entre 50° y 60° .

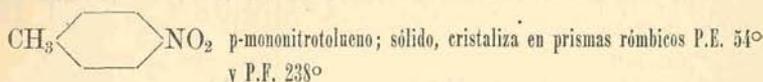
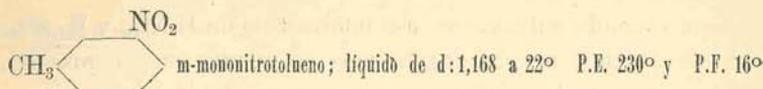
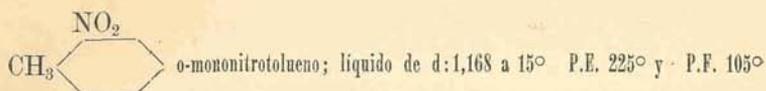
Terminada la adición del tolueno déjase reposar la mezcla hasta enfriamiento: se forman dos capas: la superior, amarilla, constituida por mononitrotolueno impuro, y la inferior, incolora, que es la mezcla de ácidos.

Se separa la capa amarilla y se lava varias veces con agua destilada, (hasta que el agua de lavage solo acuse una débil reacción ácida), para eliminar la mayor parte de los productos ácidos que contiene; luego con una solución diluida de carbonato sódico, y por último nuevamente con agua destilada.

Se tiene así el mononitrotolueno suficientemente purificado, que se presenta como un líquido aceitoso, límpido, amarillo oro, cuya densidad oscila alrededor de 1,165 y cuyo olor recuerda al del nitrobenzeno.

El rendimiento es de 140 % de tolueno empleado, siendo el teórico de 149 %.

Propiedades. Se presenta en tres formas isoméricas:



Obtenido en la forma que hemos descrito, el mononitrotolueno contiene 60 % de derivado orto, 38 % de para y 20 % de meta. Destila entre 220° y 240°.

La presencia del derivado orto, perjudica algo el proceso, en el sentido de que disminuye el rendimiento en trotyl; en cuanto a los otros isómeros originan indistintamente este compuesto.

SEGUNDA NITRACIÓN.

Para una parte de mononitrotolueno, la mezcla nitrante está constituida por 1 parte (en peso) de HNO_3 de d:1,48 y 3 partes (en peso) de H_2SO_4 de d:1,84.

Hecha la mezcla sulfonítrica evitando, por refrigeración, un calentamiento excesivo, se agrega por partes el mononitrotolueno, teniendo especial cuidado de agitar constantemente. La masa se enturbia y la temperatura se eleva rápidamente a unos 60° luego sigue aumentando lentamente hacia 115°.

Toda vez que se alcance esta temperatura, debe suspenderse la adición de la mezcla. (No enfriar la masa con agua, hielo, etc.).

Hay desprendimiento de humos blancos, peligrosos, por lo cual debe operarse bajo campana. Hacia el final de la operación disminuyen, y entonces se toma una pequeña porción de la capa que sobrenada y se observa si se solidifica; comprobado esto se dá la nitración por terminada.

La capa de aspecto aceitoso formada es dinitrotolueno impuro. El contenido del recipiente se mezcla con su volumen de agua caliente; precipita el dinitrotolueno, y separados los

ácidos residuales se solidifica rápidamente en bloques de aspecto caseoso.

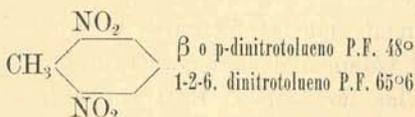
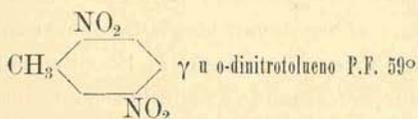
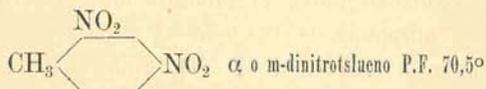
Así obtenido es una mezcla de isómeros entre los cuales predomina el m-dinitrotolueno. Su punto de fusión es de 60° a 69°.

Se le purifica por cristalizaciones sucesivas en cuatro veces su peso, de alcohol caliente, que lo disuelve con facilidad.

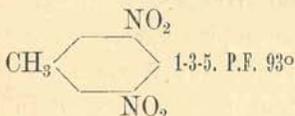
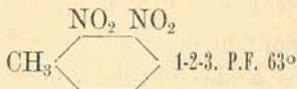
Por enfriamiento se obtienen largas agujas monoclinicas de color amarillo muy claro. Su punto de fusión es ahora de 70°5 (P.E. 300°).

El rendimiento teórico corresponde a 130 % de mononitrotolueno empleado. El práctico a 95-100 %.

Propiedades. Se conocen seis isómeros; 4 se forman en la nitración y 2 se preparan por vía indirecta.



Los otros dos isómeros son:



El más importante de todos es el m-dinitrotolueno. Todo el para y la mayor parte del o-mononitrotolueno es convertido en este isómero que forma alrededor del 95 % del producto obtenido en esta segunda nitración. El resto está constituido por para y ortodinitrotolueno.

TERCERA NITRACIÓN.

Deberá emplearse ácido nítrico cuya densidad sea 1,50 *por lo menos* y ácido sulfúrico de densidad 1,84.

Para una determinada cantidad de dinitrotolueno debemos emplear 1 p. (en peso) de HNO_3 d:1,50 y 1,5 de su peso de H_2SO_4 de d:1,84.

Se disuelve el dinitrotolueno en el H_2SO_4 calentando ligeramente hasta 90° - 95° ; se agrega poco a poco el HNO_3 agitando constantemente la masa; esta se enturbia separándose un líquido oleoso que aumenta gradualmente de cantidad. Hay desprendimiento abundante de humos blancos que se observan en menor cantidad hacia el final de la operación (debe operarse bajo campana).

Terminada la adición de HNO_3 mantíenese la mezcla unos 15 minutos a 100° . Se toma el punto de solidificación de la sustancia oleosa; si es menor de 70° se agrega un poco más de HNO_3 hasta nitración completa. Se deja enfriar la masa y el trinitrotolueno formado se solidifica hacia los 70° formando una masa cristalina.

Más rápidamente puede efectuarse la separación, añadiendo cinco veces el volumen de agua a la masa, una vez que se han separado las dos capas. El trinitrotolueno precipita en bloques blanco-amarillentos.

El T.N.T. queda impurificado por la presencia de ácidos residuales, dinitrotolueno, y β y γ T.N.T. impurezas, que suelen encontrarse en una proporción de 4 a 5 %; hay además tetranitrometano y algunos ácidos nitrobenzóicos.

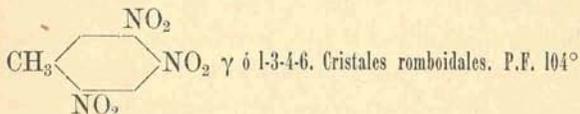
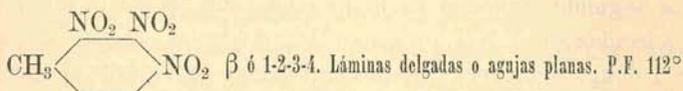
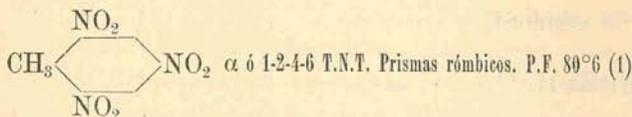
Se lava con agua a 80° - 100° . Se agita, se deja enfriar y luego se decanta. Esto se repite varias veces hasta reacción neutra. Luego se disuelve en 4 ó 5 veces su peso de alcohol conteniendo 10 % de bencene, y se hace cristalizar; Se recristaliza en alcohol puro a 95° y se obtendrán agujas escamosas de color amarillo muy claro; se separan y se dejan secar sobre papel de filtro al abrigo de la luz. El punto de fusión del producto obtenido no debe ser menor de 80° .

El rendimiento teórico es de 247 % de tolueno empleado.

Prácticamente es de 165 a 170 %. La disminución corresponde a los compuestos formados en reacciones secundarias.

ISÓMEROS.

Son posibles seis isómeros, de los cuales solo tres tienen importancia.



Estos isómeros pueden reconocerse por la coloración que originan disueltos en acetona y tratados por unas gotas de NH_3 .

Propiedades físicas. — Cuando es puro funde a $80^\circ 6$ a 75 mm.

Su *densidad*; Cristalizado, es de 1,5; fundido, 1,55, y comprimido puede llegar a 1,70.

Amorfo o pulverulento, tiene una densidad menor de 1.

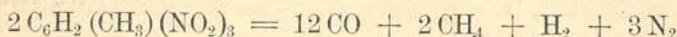
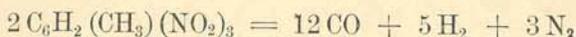
Calentado funde y luego sublima en partes. Calentado súbitamente a 242° puede explotar. Cuando se enciende arde tranquilamente con llama fuliginosa formando negro de humo en abundancia.

Es sumamente estable a los choques y rozamientos: se le puede golpear y martillar sin que explote; esto permite moldearlo a grandes presiones, cortarlo y trabajarlo sin riesgos.

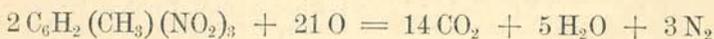
Entre sus *propiedades químicas* no hay ninguna que tenga importancia desfavorable para los usos a que se le destina. Desde éste punto de vista se presenta como un cuerpo de una capacidad de reacción despreciable.

(1) Es el explosivo a que nos referimos en la presente exposición.

Propiedades explosivas. — Bajo la acción de un fulminante apropiado manifiesta sus poderosos efectos, cuya eficacia puede deducirse de las siguientes ecuaciones de descomposición explosiva:



Para la combustión completa se necesitan 21 átomos de O.



La segunda ecuación es la más probable; por ella se ve que 2 moléculas de T.N.T. originan 18 moléculas de gases, o sea que 1,6 kg. de trotyl generan 1200 litros de gases supuestos a presión y temperatura normal.

El análisis de trotyl dá:

CO ₂	3,7 %
CO	70,5 »
N ₂	19,9 »
H ₂	1,7 »
C	4,2 »

Los productos de explosión en un proyectil:

CO ₂	1,93 %
CO	59,01 »
N ₂	16,05 »
H ₂	25,50 »
CH ₄	1,97 »

Sus propiedades explosivas son llevadas al máximo comprimiéndolo de 2500 a 3000 atmósferas hasta darle una densidad de 1,5 a 1,6 y formas diversas según el uso a que se le destine.

Presenta muchas ventajas sobre el ácido pícrico, al que ha sustituido en gran parte, generalizándose su uso principalmente en Europa y Norte América, donde existen grandes fábricas.

Ante todo su manufactura es relativamente segura; los riesgos, se refieren más bien a alguna posibilidad de explosión de los vapores de tolueno mezclados con vapores ácidos y a la

acción nociva de estos que a los peligros de explosión del compuesto.

No es higroscópico; en las condiciones ordinarias no forma compuestos con los metales. Bien conservado tiene una estabilidad indefinida, a la acción de los agentes exteriores.

En cuanto a su toxicidad, no se manifiesta sino bajo una acción continuada.

Molinari fué el primero que indicó la conveniencia de usar este compuesto como explosivo, en 1890, pero desde el punto de vista militar data de 1904. No sólo en este terreno se extienden sus aplicaciones: hemos dicho que es muy útil en las voladuras de ingeniería civil y de minas.

Gran provecho puede sacar también la agricultura, cuando se efectúan desmontes y remoción de suelos, que son inaptos para el cultivo por encontrarse la capa fértil a cierta profundidad.

2 Octubre 1921.

Laboratorio Químico del Arsenal de Guerra.

BIRLIOGRAFÍA.

RAUL BARBERA, *Sobre las principales materias explosivas militares e industriales*. 1900.

RAUL F. CHALON, *Les explosives modernes*. Paris 1911.

RAUL BARBERA, *Materias explosivas y destrucciones en campaña*. 1914.

L. VENNIN et G. CHESNAU, *Les poudres et les explosives*. 1914.

ARTHUR MARSHALL, *Explosives*. London 1917.

A. R. J. RAMSAY and H. C. WESTON, *A Manual on Explosives*. 1917.

CAPT. W. S. COLVER, *High Explosives. A practical treatise*. London 1918.

GEOFFROY WESTON, *Industrial and manufacturing chemistry*. 1918.

JOHN A. MARSHALL, *The manufacturing and testing of military explosives*. 1919.

Inscribase como socio del Centro: Tendrá derecho a la Revista, a los libros de su biblioteca, a los descuentos y defenderá además los intereses comunes.

Fomente el amor a la Química estudiando.

De Celestino L. Ruiz

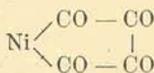
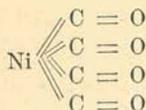
NIQUEL TETRA-CARBONILO. — Ni(CO)₄

El níquel forma con el CO en determinadas condiciones, un compuesto especial de adición el Ni(CO)₄ descubierto por Mond (1889).

Este cuerpo es líquido a la temperatura ordinaria, hierve a 43° a la presión 75 mm., solidifica a —25° su densidad es de 1,3010. Se forma con desprendimiento de 52200 cal.

Es insoluble en los ácidos y álcalis diluidos, igualmente en el H₂O, soluble en el alcohol, cloroformo, benzina, etc.

Su estructura molecular es todavía objeto de discusión, dos son las fórmulas más aceptadas:



Calentado a 60°, bruscamente, en presencia del aire se descompone, en una atmósfera inerte (N) esta descomposición, es completa a 155°, los productos de descomposición son Ni purísimo y CO.

PREPARACIÓN.

El aparato usado en la preparación, es una modificación del de Dewar, por un lado se obtiene el Ni(CO)₄ por síntesis, y luego se le descompone en parte, dejando un depósito de Ni purísimo, es en esencia una « destilación » de Ni en igual forma que en el aparato de Marsh se « destila » el As.

El aparato consta;

De un generador de CO.

El método empleado en la obtención de este gas, es el de deshidratación del $\text{CO OH} - \text{CO OH}$ por medio del $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

La reacción se produce en un balón grande cuyo tapón lleva dos orificios, uno para un tubo de seguridad en U, y el otro para un tubo de desprendimiento que comunica con dos frascos lavadores (2,3), conteniendo KOH al 50 % con objeto de retener el CO_2 formado en la reacción, luego el gas pasa una torre secadora con pomez impregnada de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ concentrado, y a un tubo en U (5) con trozos de KOH sólido para completar la desecación, el tubo de desprendimiento lleva un sistema de tubos en T y pinzas (ver el esquema); cuyo objeto es dividir el aparato en dos porciones por la llave (6); la porción (1-6), que debe llenarse con CO sin rastros de aire que obstaculiza la operación, esta parte comunica con el exterior por la pinza (7) en la extremidad lleva un tubo alargado donde se quema el CO antes pasar a la atmósfera, y evitar en esta forma sus propiedades tóxicas.

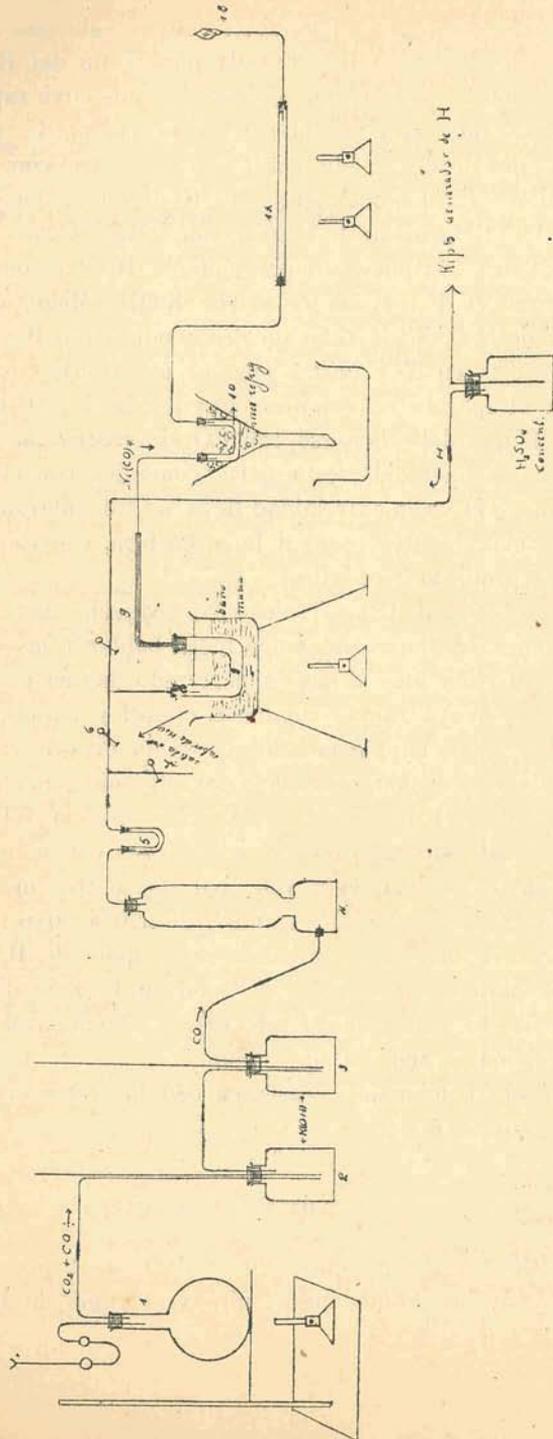
En el tubo en U (8) se coloca Ni reducido mezclado con piedra pomez (de cuya obtención luego hablaré), las dos averturas llevan cada una un tapón perforado, la una por un tubo en T, una de cuya ramas comunica con el generador de CO y la otra con un Kipp generador de H , la otra avertura lleva un tubo de conducción recubierto por otro de goma que va a otro tubo en U (10) colocado dentro una mezcla refrigerante de hielo y sal, este tubo comunica a su vez con otro tubo de combustión (11) calentado a 150° por dos o tres mecheros.

El tubo (8) está sumergido en un baño maría cuya tapa lleva tres averturas, una para la salida del vapore de $\text{H}_2 \text{O}$ y las otras dos, para las dos ramas del tubo en U. Este dispositivo tiene por objeto, evitar que el tubo (9) se caliente y el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se disocie, malogrando la operación.

El tubo de combustión comunica con la atmósfera en (12) donde se quema el exeso de CO .

FUNCIÓNAMIENTO.

El $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se forma entre 80° y 100° a la presión ordinaria, es muy importante que el aire y el vapor de $\text{H}_2 \text{O}$ sean



excluidos completamente, pues tienen una acción retrograda en la formación de el $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Para ello se hace llegar CO hasta (6) comunicado (5) con la atmósfera, luego funcionando el Kipp se llena completamente de H desde (6) hasta (12).

En este momento se abre (6), se cierra (5), y el CO comienza a actuar sobre Ni. Se enciende en (12) el CO en exeso, y se lleva a ebullición al baño maría. La llama del CO adquiere a medida que se forma $\text{Ni}(\text{CO})_4$ un brillo particular, depositando Ni metálico. •

El $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se forma en (8) y se recoge al estado líquido en (10), el exceso pasa al tubo de combustión (11) donde se disocia depositando un espejo metálico de Ni purísimo, que por enfriamiento desaparece.

El niquel reducido empleado en el tubo (8) se puede obtener de la siguiente manera: Se parte de una solución de NiSO_4 , con KOH se precipita el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se filtra y lava, luego se calcina y pasa al estado de NiO , este mezclado íntimamente con piedra pomez se introduce en un tubo de combustión, reduciéndolo con H puro a 300° .

El H se debe purificar haciéndolo burbujear por una solución de $(\text{CH}_3 - \text{COO})_2\text{Pb}$ y otra alcalina de KMnO_4 .

ENSAYO ANALÍTICO.

Una vez obtenido el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ es necesario comprobar por medio de reacciones adecuadas, que en realidad es el producto obtenido en este compuesto.

Para ello se toma una pequeña cantidad en un tubo de ensayo, provisto de un tapón perforado, atravesado por una varilla de vidrio acodada, y estirada en un extremo.

Se calienta moderadamente, el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se disocia y por la llama característica, se puede comprobar que el gas desprendido es CO.

El residuo que queda en el tubo se ataca con HNO_3 se lleva a sequedad y se toma por H_2O , la solución obtenida se divide en dos porciones:

En una se añade KOH , se obtiene un precipitado verde de

$\text{Ni}(\text{OH})_2$, que con adición de un oxidante (ClONa) pasa a marrón, o sea a $\text{Ni}(\text{OH})_3$. En la otra porción se ensaya la reacción de Tschugaeff, se alcaliniza con NH_3 y se añade una solución de α -dimetilglioxima, se calienta, se forma un precipitado rojizo.

APLICACIONES.

El $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se usa en el procedimiento de Mond, para purificar el Ni por « destilación ».

El aparato usado consta de tres cilindros verticales, los dos primeros llamados « reductor » y « volatilizador » y el tercero donde se deposita el Ni purísimo (de 99 % a 100 %). El metal al estado de NiO se introduce en el reductor, pasa a Ni por medio del gas de H_2O a 350° , el Ni reducido al abrigo del aire, en el « volatilizador » es puesto en contacto con CO a 15 atmfs. y a 50° de temperatura, se transforma en parte en $\text{Ni}(\text{CO})_4$ este pasa al tercer cilindro donde a 200° el Ni se deposita al estado metálico por desociación del $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

La operación se repite hasta agotar la materia.

BIBLIOGRAFÍA.

- GUARESCHI, *Nuova Enciclopedia di Chimica*.
MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*.
TREADWELL, *Chimie Analytique*.
SABATIER, *La catalyse en chimie organique*.
WURTZ A., *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*.

Extracto de una monografía presentada en el año 1921, en el curso de Química Inorgánica del doctor Rouquette.

CELESTINO L. RUIZ.

Recuerde que esta Casa es un centro de cultura. ¡Venga a ella dispuesto a estudiar y a portarse como hombre correcto!

UNIVERSITARIAS

**CÓMO DEBE ENCARARSE EL ESTUDIO DE LAS MATEMÁTICAS
A LOS QUÍMICOS**

Ya que pasamos por una época de reforma en los planes de enseñanza, creemos oportuno llamar la atención a los profesores y alumnos sobre lo que puede dar motivo a nuevas orientaciones. Es notoria la despreocupación que indican los programas de la casa sobre todo en lo que respecta a la enseñanza de las matemáticas aplicadas a las ciencias físico-químicas.

Aprovechamos la benevolencia del señor ingeniero José Babini para publicar los programas dictados en el curso de primer año de la carrera de Ingeniero-químico durante el año 1921.

Un rápido estudio de ellos, mostrará la importancia que significa el estudio de las ciencias físico-químicas tal como se ha encarado en la Universidad del litoral. Como podrá verse se comentan solos.

* * *

**Programa de curso
de álgebra, trigonometría y geometría analítica.**

Año 1921.

Álgebra. — 1. Concepto de número. Número natural, racional y real. Operaciones con los números reales. Suma, sustracción, multiplicación, división, potenciación y radicación. Logaritmos. Definición y propiedades. Cálculo logarítmico. Cambio de base. Logaritmos neperianos y decimales. Manejo de tablas. — *Aplicaciones*: Cálculo de las dimensiones de un gasómetro. Cálculo de presiones en las evolu-

ciones térmicas. Determinación de la cantidad de $KClO_3$ necesario para obtener una cantidad determinada de O.

2. — Análisis combinatorio. Coordinaciones, permutaciones y combinaciones. Binomio de Newton. — *Aplicaciones*: Cálculo del número de aleaciones metálicas. Cálculo del número de colores.

3. — Progresiones aritméticas y geométricas. Fórmulas para el cálculo de sus elementos. Series, clasificación. Criterios de convergencias de las series. — *Aplicaciones*: Cálculo del grado de enrarecimiento en una máquina neumática. Cálculo del número de lavajes de un precipitado.

4. — Determinantes, propiedades, desarrollo y cálculos de los determinantes.

5. — Número complejo. Definiciones. Operaciones con los números complejos. Interpretación gráfica de esas operaciones. Raíces de la unidad.

6. — Ecuaciones. Sistemas lineales. Caso general de ecuaciones con incógnitas. Análisis indeterminado. — *Aplicaciones*: Cálculo de los componentes de una aleación binaria. Cálculo de los componentes de una mezcla de sales. Cálculo de los componentes de una mezcla ternaria. Cálculo de los componentes de una mezcla de alcoholes. Cálculo de los componentes de una mezcla gaseosa. Cálculo de los coeficientes de una reacción química.

7. — Ecuaciones de grado superior al primero. Número de las raíces. Relación entre los coeficientes y las raíces. Desaparición del 2º término.

8. — Resolución de las ecuaciones de 2º y 3º grado. Discusión de las raíces. — *Aplicaciones*: Cálculo del equilibrio químico en la eterificación. Determinación de la profundidad de un pozo. Posición de equilibrio de un cuerpo atraído por dos masas eléctricas. Ecuación de Van der Waals. Posición de equilibrio de una esfera sumergida.

TRIGONOMETRÍA.

1. — Funciones circulares directas e inversas. Líneas trigonométricas. Arcos que corresponden a una misma línea. Reducción al primer cuadrante.

2. — Relaciones entre las líneas de un mismo arco. Fórmulas fundamentales. Líneas correspondientes a la suma, subtracción, multipli-

cación y división de arcos. — *Aplicaciones*: Cálculo analítico de sal componentes de una fuerza dada. Cálculo de la resultante de dos movimientos vibratorios de igual período.

3. — Transformaciones de expresiones trigonométricas. Transformaciones logarítmicas. — *Aplicaciones*: Cálculo de los ángulos de un prisma Kessler.

4. — Resolución de triángulos rectilíneos. — *Aplicaciones*: División de superficies.

GEOMETRÍA ANALÍTICA.

1. — Coordenadas. Sistema cartesiano ortogonal en el plano. Distancias, ángulos y áreas. Relación simple. Relación doble. Cambio de ejes.

2. — Curvas planas, clasificación. Lugares geométricos, ejemplos. — *Aplicaciones*: Lugar geométrico de los puntos igualmente iluminados por dos focos luminosos.

3. — Línea recta. Ecuación, distintas formas. Ángulo de dos rectas. Condiciones de paralelismo y de perpendicularidad entre dos rectas. Intersecciones de dos rectas. Haces de rectas. Estudio completo de un triángulo plano por el método de las coordenadas. — *Aplicaciones*: Representación de la variación del coeficiente de solubilidad. Resolución gráfica del problema de los móviles. Determinación gráfica de los componentes de una mezcla binaria. Representación de la velocidad de un movimiento uniformemente variado. Representación de la velocidad de reacción en la inversión del azúcar. Representación de la ley de Gay-Lussac.

4. — Cónicas. Ecuación y caracteres generales. Clasificación. Tangentes, polar, normal, diámetros, ejes y asíntotas. Invariantes. Reducción de la ecuación de las cónicas. Estudio completo de una elipse y una parábola.

5. — Circunferencia, ecuación y propiedades generales. Construcción.

7. — Hipérbola. Ecuación y propiedades generales. Construcción. Hipérbola equilátera. — *Aplicaciones*: Representación de la isotérmica de un gas perfecto. Representación de la variación del grado de disociación.

8. — Parábola. Ecuación y propiedades generales. Construcción. — *Aplicaciones*: Representación de la variación la densidad del CO_2 en

las proximidades del punto crítico. Determinación gráfica del equilibrio químico en la eterificación. Representación de la variación del coeficiente de solubilidad.

9. — Curvas trascendentes. Curva exponencial y logarítmica. Sinusoide. — *Aplicaciones*: Representación de la variación de la masa activa en una reacción monomolecular. Representación de un movimiento vibratorio armónico en coordenadas polares. Diagrama triangular de los colares.

11. — Sistema cartesiano ortogonal en el espacio. Distancias y ángulos. Relación simple. Cosenos directores. Ecuaciones del plano y de la recta. Ángulo de dos rectas. Relaciones de posición entre planos, entre rectas y entre plano y rectas. Condiciones de paralelismo y de perpendicularidad entre planos, entre rectas y entre planos y rectas. Nociones sobre superficies. — *Aplicaciones*: Representación de la relación entre las cantidades de N, Cl y O para que se combinen con un cantidad dada de H.

* * *

Programa desarrollado de química general. Nociones de Físico-química y Química inorgánica

CURSO DE 1921

PARTE PRIMERA.

Doctrinas fundamentales de la Química - Evolución Eléctrica.

TEMA I. — Conocimientos químicos en las antiguas civilizaciones China, Egipcia, India, Persa, Caldea, Hebrea. — Civilización Griega. — Ideas sobre la constitución y propiedades de la materia de Tales de Mileto, Fericide, Anassimene, Anassagora, Heráclito, Empedocle, Platon, Aristóteles, Leucio, Demócrito y Epicuro. Espíritu de los Griegos.

Escuela de Alejandria. — El arte sagrado. — Hermes Trimegisto. — Leyendas sobre el origen divino de la Chemi. — Relación de la alquimia con los Judíos.

Civilización romana del siglo IV al IX. — Destrucción de los centros de civilización pagana.

La edad media y la alquimia.

Civilización Arabe. Geber.

La alquimia. — Orientación de la alquimia del siglo iv al xvi. — Finalidad de la alquimia, sus fundamentos filosóficos, experiencias que aparentemente demuestran la transformación de los elementos. — Carácter de la alquimia. — *La piedra filosofal* y el elixir de larga vida. — Relación de los metales con los astros.

La alquimia en Europa. — Los doctores de Occidente: Alberto el Magno, Santo Tomás de Aquino, Raimundo Dulio, Roger Bacon, Arnaldo Villanueva.

La Iatroquímica. — Paracelso, su obra.

Progreso de la industria con Agricola Palissi y Glauber.

TEMA 2. — *La reforma experimental.* — Sus precursores: Leonardo de Vinci, Arquímedes, Sterin y Galileo. — *Van Helmont.*

Obra revolucionaria de *Roberto Boyle.* — Cambio del concepto elemento. — Nueva orientación de la Química.

Lémer, Homberg, Geoffroy.

TEMA 3. — Teoría de Flogisto, Kumbel, Becher, Stahl, Lemery, Boerhave, Guyton de Morveau.

Descubrimiento de Black, Cavendish, Priestley, Scheel precursores de la caída de la teoría del Flogisto y destrucción de los elementos aristotélicos: agua y aire.

TEMA 4. — Lavoisier. — Destrucción de la teoría del Flogisto. — Nueva teoría de la combustión. — *Ley de la conservación de la materia.* — Paternidad de las leyes fundamentales de la ley de la conservación de la materia; de la de las proporciones definidas. — Idea de individualidad química. — Ideas y experiencias de Baumé, Lemery y Bergman-Proust.

Progreso del análisis cuantitativo por vía húmeda por influencia de concepto de individuo químico.

TEMA 5. — *La ley de los equivalentes.* — Obra de Wenzel Richter y Fischer.

TEMA 6. — El concepto de afinidad. Obra de Geoffroy, Baumé, Bergman, Lemery, Buifon, Newton, Berthollet, Proudl.

Ley de las *proporciones múltiples*. — Discusión Berthollet-Proust.
Teoría atómica de Dalton. — Antecedentes históricos. — Reglas y experiencias de Dalton. — Nomenclatura de los elementos.

TEMA 7. — Ley de los volúmenes de Gay Lussac. — Hipótesis de Avogadro y Ampère. — Equivalente de Wollaston.

TEMA 8. — *Teoría electroquímica de Davy*. — Descubrimiento de los metales alcalinos. — Los hidrácidos. — Determinación de pesos atómicos por Berzelius. — Ley de los calores atómicos de Dulong y Petit. — Ley del isoformismo de Mistcherlinch. — Sistema químico de Berzelius. — El Dualismo. — Determinación de pesos atómicos por Dumas. — Escuela de Gmelin.

TEMA 9. — La química orgánica en sus comienzos; su influencia sobre las doctrinas químicas. — Los radicales compuestos. — Los trabajos de Woehler y Liebig. — Los radicales compuestos. — Los trabajos de Woehler. — El análisis elemental en 1811 (Gay Lussac y The-
nard). Modificaciones de Berzelius, Doebereiner y Liebig.

Woehler y la síntesis orgánica. — La isomería.

TEMA 10. — Antigua teoría de los radicales compuestos. — El radical cianógeno y el eterino. — Definición de radical por Dumas y Liebig.

Antigua teoría de los tipos de Dumas.

Teoría de los residuos de Gerhardt. — Equivalentes de Gerhardt. — Distinción entre los conceptos de molécula, átomo y equivalente por obra de Laurent y Gerhardt.

Nueva teoría de los tipos de Gerhardt.

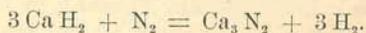
TEMA 11. — Teoría de la valencia de Frankland. — Atomicidad-Valencia-Estructura de los cuerpos compuestos. — Saturación. — Teoría de las valencias fraccionadas.

(Continuad).

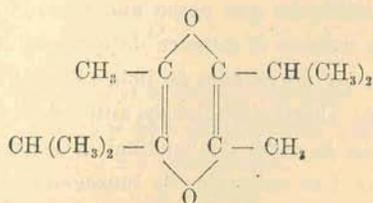
NOTAS BIBLIOGRÁFICAS

REICH (S.) y SERPER (H. O.): *Algunas reacciones del hidruro de calcio*. — Esta investigación la llevaron a efecto sus autores por la importancia que tiene el hidruro de calcio como agente reductor, particularmente en química orgánica y también porque los datos recogidos por Moissan, Erdman, Sucisen, Mayer y Altmayer, eran discordantes en muchos puntos.

El óxido de carbono es reducido por el hidruro de calcio calentado al rojo sombra, formándose hidrógeno, metano y formaldehído, convirtiéndose en este último más del 16 % de óxido de carbono. Cuando se calienta suavemente una mezcla de hidruro de calcio y bicarbonato sódico, se forma ácido fórmico, alcanzando la producción de éste un 13,2 % del que teóricamente podría formarse, obteniéndose un resultado semejante cuando se emplea carbonato sódico. Cuando se pasa una corriente de nitrógeno sobre hidruro de calcio calentado a 500° se forma amoníaco, pero la reacción principal parece consistir en la formación de nitruro de calcio



La acetona reacciona enérgicamente con el hidruro cálcico finamente dividido, produciendo óxido de mesitilo que hierve a 128-130°, y la substancia que corresponde a la fórmula adjunta, que hierve a 226-236°. La acetofenona también produce productos de condensación con el hidruro de calcio a 240°, pero éstos no han sido completamente investigados



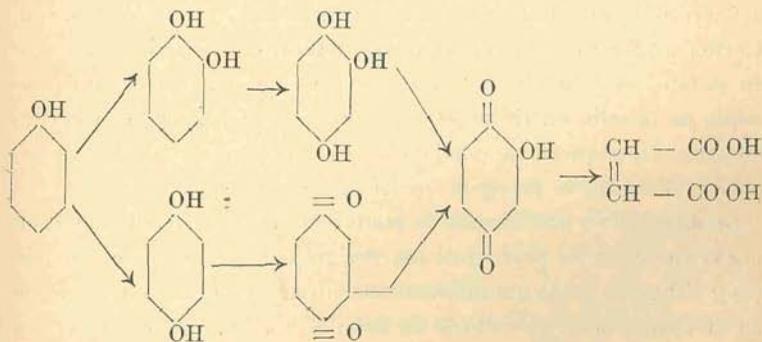
La quinoleína se convierte en $\beta\beta$ -diquinelilo a 220° , en agujas que funden a 190° , mientras que la piridina, a 160 - 165° da una pequeña cantidad de materia cristalina, que funde a 54 - 56° , que no parece ser idéntica a los conocidos de dipiridilo. Otros compuestos orgánicos, como el acetato de etilo, el benceno, el nitrobenceno y la antroquinona no reaccionan con el hidruro de calcio en diferentes condiciones ensayadas. El hidruro de calcio sólo funciona como reductor a elevadas temperaturas. Cuando se añade hidruro cálcico a una solución etérea de cloruro férrico se desprende hidrógeno y aparece un precipitado pardo soluble en agua acidulada y cuya fórmula es $\text{Ca}_3\text{FeCl}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_3$. — (*Helv. Chim. Act.*, 3, 138, 1920) — E. Lasala.

WENDT (G. D.) y LANDANER (R. G.): *El hidrógeno triatómico*. — El hidrógeno ha sido transformado en una modificación activa mediante varios procedimientos, fundados todos en la ionización gaseosa. Este hidrógeno activo se forma cuando se somete a la acción de los rayos α de la emanación del radio, a la acción de la descarga eléctrica a presión reducida, o a la acción del efluvo eléctrico a la presión ordinaria; en cambio, los rayos de Schumann no provocan la actividad del hidrógeno.

El hidrógeno activado se une directamente al azufre, arsénico, fósforo, mercurio y nitrógeno, y reduce al permanganato potásico en líquido neutro y ácido. Es condensado o destruido a la temperatura del aire líquido: su estabilidad, muy pequeña, es la misma a la presión ordinaria que a bajas presiones y se transforma en hidrógeno ordinario al cabo de un minuto próximamente. La actividad no es debida a los iones gaseosos, y las propiedades del gas activo son completamente diferentes de las del hidrógeno atómico de Langmuir. La formación de H activado va acompañada de contracción de la masa gaseosa, y el análisis de los rayos positivos a bajas presiones muestra la presencia de moléculas triatómicas en gran número. Todas las propiedades del gas muestran que posee una fórmula análoga a la del ozono, dándole los autores el nombre de *hizono*. La existencia de H_3 está conforme con las previsiones de Bohr (*Phil. Mag.*, 26, 857, 1913), explicando, además, algunos fenómenos antes observados. El mecanismo de la formación de moléculas triatómicas se explica sobre la base del átomo de Bohr. Las moléculas de hidrógeno son seguramente disociadas en átomos libres cuando en el proceso de la ionización se

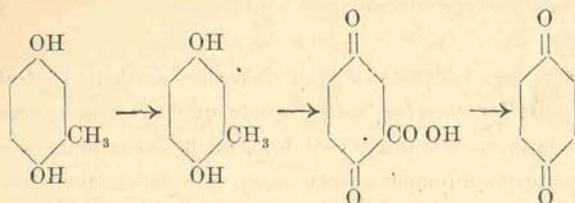
separa un electrón, y estos átomos atacan a las moléculas neutras vecinas, formando sistemas triatómicos. — (*Jour. Amer. Soc.*, 42, 930) — P. Poch.

FICHTER (F.) y ACKERMANN (F.): *Sobre la oxidación electrolítica del fenol y de los cresoles.* — Es sabido que con una concentración suficiente de despolarizante y débil densidad de corriente se obtienen primeramente los difenoles *orto* y *para*, que constituyen los productos intermedios para la obtención de la pirocatequina y la hidroquinona (Fichter y Stockes, *Bert. Ber.*, 1914, 47, 2003) y (Fichter y Brunner, *Bull. Soc. Chim. F.*, 1916, 19, 281). Si la electrólisis se efectúa sin diafragma se conserva el sistema quinona-hidroquinona y la primera queda protegida contra una oxidación ulterior, lo que no tiene lugar para la pirocatequina. Kempf ha probado que la quinona se oxida empleando un ánodo de PbO_2 , pero no se sabía lo que daba la pirocatequina por oxidación. Los autores han electrolizado esta última en medio sulfúrico con un ánodo de PbO_2 . La oxidación sin diafragma de CO_2 , ácidos volátiles, entre los cuales se encuentra el butírico, y ácidos fijos como el succínico. Con diafragma se obtienen solamente trazas de ácido butírico y, en cambio, se produce ácido fumárico. La oxidación del fenol se puede esquematizar de esta manera:



Los ensayos para determinar la proporción relativa de hidroquinona y de pirocatequina formadas han indicado una proporción de 50 % de cada una. La oxidación del orto-dicresol y la toluhidroquinona; la oxidación del p-cresol dió una pequeña cantidad de toluhidroquinona, puesto que el p-cresol contenía algo de m-cresol. Esto explica

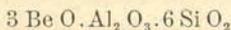
por qué se ha encontrado también la hidroquinona, proveniente de las reacciones siguientes:



Se forma también p-dicresol y el éter fenílico dimetilado y dihidroxilado, que funde a 196°. Su derivado diacetilado cristaliza en pequeñas agujas, fundiendo a 111-112°. — (*Helv. Chim.*, 2, 583) — P. Poch.

Resúmenes publicados por los *An. Soc. Esp. de Fis. y Quím.*, n° 182 y 170.

E. y G. BILTZ: «Hidrado de berilio, partiendo de berilo». *Prácticas de Química inorgánicas*, trad. de C. LAMA SARRATE. — Editor Manuel Marin, Barcelona 1922. — El mineral berilo es, en esencia, un silicato de aluminio y berilio:



El modo más cómodo para disgregarlo es tratarlo por fluoruro de amonio ácido (1); se desprende fluoruro de silicio, el aluminio pasa a fluoruro de aluminio muy difícilmente soluble, y el berilio se convierte en fluoruro de berilio, soluble; el fluoruro de berilio se convierte en sulfato, se disuelve éste en agua y se eliminan los restos de aluminio de la solución tratando por solución concentrada de carbonato amónico. La pequeña cantidad de hierro se precipita con sulfuro amónico y el berilio se precipita en forma de hidrato.

Se mezclan en una cápsula de platino grande 50 gr. de berilo, comprado en forma de polvo fino, con 200 gr. de fluoruro de amonio neutro y 300 gr. de ácido fluorhídrico concentrado, y se calienta la mezcla en la vitrina sobre un embudo de Babo de manera que se desprendan intensamente nieblas y vapores. Se continúa calentando, subiendo gradualmente la temperatura, hasta que apenas se noten vapores; se deja enfriar, se tritura el residuo poroso con una espátula de platino o con un trozo de madera, y se vuelve a calentar hasta que no se eva-

(1) J. GIBSON, *Journ. Chem. Soc. London* 6, 909 (1898).

pora nada más. El residuo es de unos 37 gr.; se hierve unas cinco veces con agua en la cápsula, y se decantan cada vez los líquidos de la extracción por un filtro de pliegues. Quedan sin disolver unos 15 gr. de fluoruro de aluminio. Se evaporan en una cápsula de platino los líquidos filtrados, se añaden al residuo junto con 35 gr. de ácido sulfúrico concentrado, se calienta hasta obtener los sulfatos secos, y se disuelven éstos en 100 a 200 cm³ de agua. La solución se va echando poco a poco, en pequeñas porciones y agitando, a una solución fría de 150 gr. de carbonato amónico en 600 cm³ de agua: solo debe de aparecer un poco de enturbiamiento. Se diluye el conjunto hasta doble de su volumen con agua hirviendo y se añaden 2 a 3 cm³ de solución de sulfuro amónico, lo cual hace que el hierro presente — casi siempre poco — se precipite en forma de sulfuro ferroso voluminoso. Se filtra por un filtro de pliegues grande, cuyo vértice se refuerza para que no se rompa poniendo en el embudo un trozo pequeño de trapo de hilo, y se lava con un poco de agua caliente que contenga sulfuro amónico. El líquido filtrado se hierve en una cápsula hasta reducirlo a la mitad de su volumen y así se precipitará el hidrato de berilio. Se aspira, y se continúa hirviendo el líquido filtrado: se separará un poco más de hidrato de berilio menos puro. Se lava el hidrato (unos 13 gr.) con agua, y se le deseca calentando suavemente. Calcinando se obtendrían de 5 a 6 gr. de óxido de berilio en forma de polvo blanco muy suelto: pero se emplea el hidrato para el ejercicio siguiente.

Caso de no disponer de una cápsula grande de platino se puede emplear un crisol de plancha de hierro; acerca de los detalles a observar en este caso, véase el trabajo original de Gibson.

ENRIQUE BILTZ y GUILLERMO BILTZ: *Prácticas de Química Inorgánica*. — Traducción directa de la cuarta edición alemana por el doctor C. LAMA-SARRATE, profesor de la Escuela Industrial de Barcelona — Editor M. Marin, Barcelona 1922.

El anterior artículo sobre el hidrato de Berilio es una copia exacta de este libro. Hemos creído conveniente transcribirlo para que nuestros lectores se den cuenta del método de exposición usados por los autores. Tratándose de una obra que estudia algunas preparaciones raras lo recomendamos para completar los ya en uso, no tan solo por los métodos sino, también por su extensa y moderna bibliografía.

LA DIRECCIÓN.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 311

LECTURE 10

THE HARMONIC OSCILLATOR

1. Introduction

The harmonic oscillator is a fundamental system in physics. It is a system that oscillates back and forth around an equilibrium position. The potential energy of a harmonic oscillator is given by $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, where k is the spring constant and x is the displacement from equilibrium.

2. The Simple Harmonic Oscillator

Consider a mass m attached to a spring with spring constant k . The force exerted by the spring is $F = -kx$. The equation of motion is $m\ddot{x} = -kx$, which can be written as $\ddot{x} + \omega^2 x = 0$, where $\omega = \sqrt{k/m}$ is the angular frequency.

The general solution to this equation is $x(t) = A \cos(\omega t + \phi)$, where A is the amplitude and ϕ is the phase constant.

3. Energy of the Harmonic Oscillator

The total energy of the harmonic oscillator is the sum of its kinetic and potential energies. The kinetic energy is $K = \frac{1}{2}mv^2$ and the potential energy is $V = \frac{1}{2}kx^2$. The total energy is $E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$.

4. Quantum Harmonic Oscillator

In quantum mechanics, the harmonic oscillator is a system with discrete energy levels. The energy levels are given by $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, where n is the quantum number.

5. The Uncertainty Principle

The uncertainty principle states that the product of the uncertainties in position and momentum is bounded by $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$. For the harmonic oscillator, the uncertainty in position is $\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$ and the uncertainty in momentum is $\Delta p = \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}}$.

6. The Ground State

The ground state of the harmonic oscillator is the state with the lowest energy. It is a Gaussian wave function centered at the equilibrium position.

7. The Excited States

The excited states of the harmonic oscillator are the states with higher energy. They are also Gaussian wave functions, but centered at different positions.

8. The Harmonic Oscillator in Three Dimensions

The harmonic oscillator can be extended to three dimensions. The potential energy is $V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$.

9. The Harmonic Oscillator and the Simple Pendulum

The simple pendulum is a system that oscillates back and forth around an equilibrium position. For small angles, the simple pendulum behaves like a harmonic oscillator.

10. The Harmonic Oscillator and the Simple Harmonic Motion

The simple harmonic motion is a type of periodic motion. It is characterized by a constant angular frequency and a sinusoidal displacement.

11. The Harmonic Oscillator and the Simple Harmonic Oscillator

The simple harmonic oscillator is a system that oscillates back and forth around an equilibrium position. It is a special case of the harmonic oscillator.

12. The Harmonic Oscillator and the Simple Harmonic Oscillator

The simple harmonic oscillator is a system that oscillates back and forth around an equilibrium position. It is a special case of the harmonic oscillator.