

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: CARLOS E. PRELAT

DE LA DIRECCION

Dos palabras.

Con este número se inicia en sus tareas la nueva dirección de CHEMIA. Cuando esta dirección se hizo cargo de la revista el atraso en la aparición de ésta era ya considerable. El primer deseo de esta dirección fué, pues, el acelerar en lo posible la salida de este número y regularizar en lo sucesivo la aparición de la revista, que debe ser bimestral, pero que desgraciadamente al paso que vamos se va a convertir en anual o cuando más semestral.

Pero este deseo tropezó de inmediato con una dificultad insalvable: la falta de material, o si lo había prometido, la demora en la entrega del mismo por parte de los autores de los artículos a publicarse. De modo que el deseo inicial, a pesar de ser bueno, no pudo cumplirse y recién ahora ha sido posible dar a la publicidad este número.

Hacemos pues, un llamado a todos los lectores de CHEMIA, profesores, profesionales y alumnos en el sen-

tido de que colaboren en esta revista del C. E. D. Q. para que ésta cuente con material suficiente para poder salir con cierta regularidad. No se piden grandes artículos ni trabajos originales. Si los hay, mejor; pero sino, cualquier asunto de interés para los estudiantes o profesionales de la Química será bien acogido en las páginas de esta Revista.

En cuanto a la parte material y tipográfica de la Revista, no pensamos modificarla en absoluto, pues creemos que la forma que le han dado las direcciones anteriores es perfectamente conveniente para los fines y objetos de la Revista y creemos que cualquier modificación sería quizá para desmejorarla.

Terminaremos esta presentación diciendo que, en cuanto dependa de nosotros, CHEMIA saldrá regularmente y esperamos mientras tanto los artículos de los futuros colaboradores a quienes en nuestro optimismo de jóvenes prevemos numerosos y eficaces... El tiempo dirá si nos equivocamos.

LA DIRECCION.

Dr. Celestino Ruiz

EVOLUCION DEL CONCEPTO DE VALENCIA EN LA QUIMICA ORGANICA

Conferencia pronunciada por el autor en el Aula de Química
de la F. C. F. E. N.

Desde los albores de la química ha sido preocupación constante de los estudiosos la naturaleza y propiedades de la o las fuerzas que mantienen unidos los átomos para formar las moléculas y que permiten las reacciones químicas, en otras palabras que es lo que llamamos « valencia ».

La noción de valencia es bien familiar a todos los químicos, pero la naturaleza y propiedades que representamos en las fórmulas de estructura con ese trazo de unión entre los átomos, es un problema que preocupa y ha preocupado a centenares de hombres de ciencia y recién hoy, con la preciosa ayuda de la física, de la radioquímica y de la físico-química es posible llegar a interpretar su naturaleza, en una forma que se acerca mucho a la verdad.

Dos aspectos bien diferentes es necesario considerar en el estudio de la valencia, a saber: el *físico*, que se interesa particularmente sobre la naturaleza de la valencia y el *químico* que prescindiendo de su naturaleza, trata de establecer su número, constancia, dirección, valor relativo, los principios generales a que obedece, buscando un « modelo » que sin aclarar la naturaleza de esta fuerza, explique los hechos que la experiencia muestra y sobre todo que permita preveer, hechos nuevos.

Estos dos aspectos son bien diferentes entre sí y mientras el químico espera del físico una definición de valencia, se

conforma diciendo — según unos — que es una propiedad del átomo en sí por la cual es posible su unión, o bien — según otros — es el simple poder o valor de combinación de un átomo medido con respecto al hidrógeno; conceptos que como vemos, nada aclaran sobre la naturaleza en sí de la valencia y sin embargo en base a ellos se ha edificado toda la química.

Es mi objeto resumir en esta exposición, la evolución que ha sufrido la noción de valencia en el campo de la química orgánica, considerando en primer término el punto de vista químico, que es el que ha permitido la evolución de esta rama de la Ciencia.

* * *

La química orgánica se basa sobre todo en la estructura de la molécula, concepto fundamental que ya Butlerow citaba en el año 1860, indicando a los químicos que su tarea era determinar el modo como estaban combinados los átomos en las moléculas e introduciendo en el lenguaje químico la palabra « estructura » con el sentido que actualmente tiene. Casi al mismo tiempo Kekulé, enuncia su teoría, piedra fundamental de la química orgánica estructural, indicando que:

a) El carbono es un elemento tetravalente, es decir que la « energía de combinación » del carbono está dividida en 4 partes iguales que le permite combinarse a 4 átomos monovalentes, dos átomos bivalentes, etc.

b) Que la constancia de la tetravalencia del carbono es absoluta.

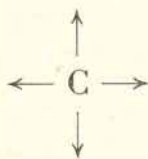
c) Que un átomo de carbono puede saturar hasta tres valencias con otro átomo de carbono, originando los compuestos « no saturados ».

Años más tarde Wislicenus, hacía notar la necesidad de determinar la posición en el espacio de los átomos dentro de la molécula y en 1887 Van't Hoff, crea la química en el espacio, estableciendo el concepto tetraédrico, al considerar que las cuatro valencias del carbono poseen una disposición espacial fija, según los 4 ejes de un tetraedro regular.

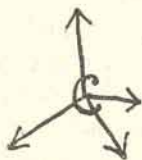
Estos conceptos, admirables instrumentos del trabajo y del pensamiento, han permitido el desarrollo fantástico de la Química Orgánica, tanto en su parte analítica como sintética con

los resultados por todos conocidos. Son ellos los fundamentos de la química orgánica estructural y ésta la base científica de los perfumes, de los colorantes, de los explosivos, de los medicamentos y de tantos otros productos, cuya influencia en la civilización es innecesario indicar.

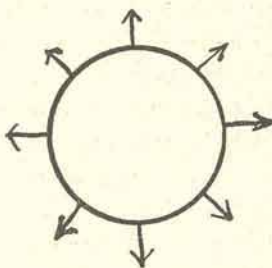
Ahora bien, el más simple examen muestra que en estas teorías básicas de la química orgánica no figura la naturaleza en sí de valencia, se admite su existencia pero no se trata de explicar, es una « fuerza de unión » y nada más y sin embargo de estos conceptos surge la noción de serie homóloga, de función química, de isomería, etc., de ellos, surgen a su vez las fórmulas de estructura que permiten al químico estudiar el desdoblamiento, la síntesis, las relaciones entre la estructura y las propiedades físicas, etc.; surge, en una palabra, la Química Orgánica Estructural.



Kekulé



Van't Hoff



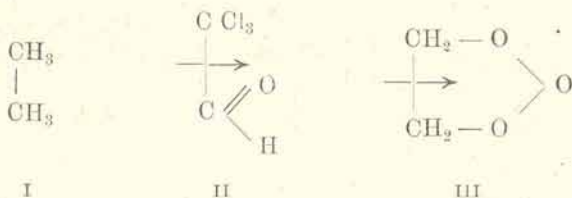
Werner

El gran éxito de la teoría de Kekulé, no impidió sin embargo que diferentes investigadores entraran en el estudio más íntimo de la cuestión, tratando de hallar a los caracteres propios que poseen las valencias del átomo de carbono, que establecían una diferencia tan marcada en sus reacciones con las de la química mineral. Se trató entonces de explicar (Michael) el carácter no ionizable de los compuestos del carbono, la lentitud y plasticidad de sus reacciones, su carácter generalmente endotérmico, su reversibilidad y autocombinación, la pequeña variación energética entre el estado inicial y final, etc., considerando que todos estos hechos pueden « explicarse » por la posición excepcional del átomo de carbono en la clasificación

periódica, donde colocado entre los elementos positivos y negativos ocupa una posición céntrica, un verdadero punto de inflexión que le permite reunir todas las propiedades de los átomos vecinos, a saber: la tetravalencia del silicio, la auto-combinación del boro, la tendencia a formar compuestos volátiles de bajo peso molecular del nitrógeno y de gran peso molecular como el boro y el silicio, de combinarse indiferentemente con las elementos negativos (cloro, oxígeno, nitrógeno) y positivo (hidrógeno, metales), etc.

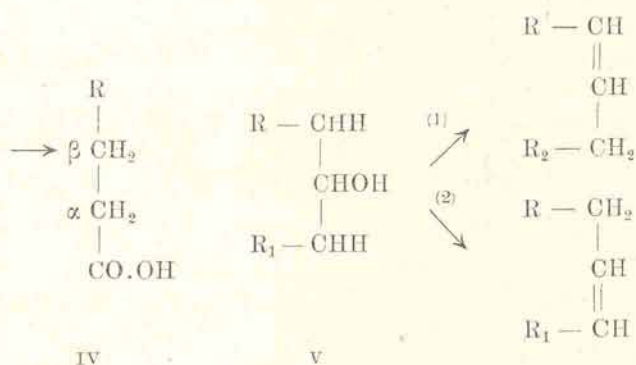
Sin embargo, desde un principio, la concepción de las valencias como fuerzas rígidas y de dirección determinada, tropezó con dificultades en la práctica. Una serie de hechos experimentales son inconciliables con la teoría de Kekulé y las fórmulas clásicas no permiten explicarnos un sinnúmero de reacciones.

Tomemos un ejemplo, por qué la valencia que une los dos carbonos en la molécula del etano (I) no permite la separación de ambos en las reacciones químicas, mientras que en derivados del etano, como el cloral (II), la simple acción del hidrato de sodio en frío rompe esa unión con formación de formiato de sodio y cloroformo, y en la ozonida (III) basta la simple acción del agua para formar dos moléculas de aldehida, cuando lo lógico de acuerdo a la teoría de Kekulé sería que dicha valencia se comportara en forma análoga, desde el momento que siempre es igual.



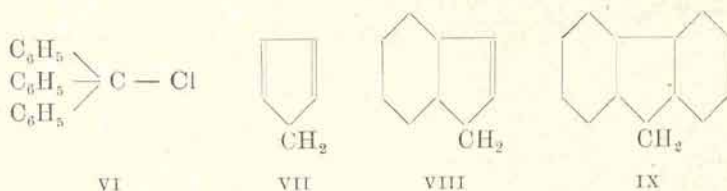
Tampoco permite dicha teoría explicarnos por qué existen átomos de hidrógeno móviles o reactivos en una molécula orgánica, que se diferencian de los restantes, como en el caso de la halogenación u oxidación de un ácido graso (IV) que se produce en los hidrógenos unidos al carbono β tanto « in vi-

vo » como « in vitro », desde el momento que la valencia que une unos y otros a los átomos de carbono, es del mismo valor.



Por qué al deshidratar ciertos alcoholes secundarios (V) no se producen las dos reacciones posibles teóricamente (1) y (2) en partes iguales, desproporción que en algunos casos llega a ser casi completa, desde el momento que se produce prácticamente en un solo sentido.

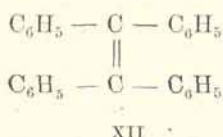
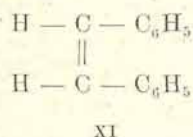
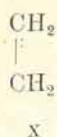
Por qué mientras el cloro unido a un alquilo es sólo separado por reactivos enérgicos, en el trifenilclorometano (VI), se elimina por la simple acción del agua.



Por qué mientras los hidrógenos del grupo metileno en ciclopentanodieno (VII) son activos, en el indeno (VIII) mucho menos y en el fluoreno (IX) se comportan normalmente.

Por qué al estudiar cualquier compuesto orgánico a función múltiple es evidente que existe influencia mutua de una sobre la otra, mientras que según las fórmulas estructurales éstas deben actuar independientemente, y por último, para no seguir enumerando centenares de ejemplos, basta recordar la expli-

cación del estado de « no saturación » que nos da el esquema de Kekulé, es por demás arbitraria ya que existe una contradicción evidente entre los hechos y su representación, es decir que el « punto débil o reactivo » de la molécula es precisamente aquel donde los átomos están doblemente unidos, lo que ha llevado a Martinet a considerar que « la doble ligadura no es más que un mal esquema inventado para salvar la tetravalencia del carbono y confundir al estudiante que reflexiona ». Por otra parte, si consideramos el esquema « en tensión » de Bayer, tropezamos con un inconveniente de importancia capital, ya que tampoco explica la variación del poder de adición de una doble ligadura en función de los grupos sustituyentes. Recordamos que mientras el eteno (X) fija halógenos enérgicamente, el 1,2 difenileteno (XI) sólo lo hace en forma débil y el tetrafenileteno (XII) no adiciona, comportándose como un hidrocarburo saturado.



Los ejemplos indicados, muestran con toda evidencia, que deben existir acciones entre átomo y átomo de una molécula orgánica que no encuentran expresión en las fórmulas de estructura, tal como ya lo expresaba Van't Hoff en 1878.

En consecuencia, solamente con un gran dominio de los hechos experimentales y aceptando por convencionalismo ciertos principios, puede el químico orgánico profundizar e interpretar las rígidas fórmulas de estructura y ver en ellas mucho más de lo que expresan los monótonos e inexpresivos enlaces entre átomos.

Una tentativa de « explicación » de estos hechos, son las numerosas reglas empíricas indicadas por diferentes autores (Markownikow, Meyer, Voländer, Saytzew, etc.), reglas que no son más que una traducción de los hechos experimentales y que si bien poseen valor práctico, no explican el porqué de esos fenómenos y están llenas de excepciones.

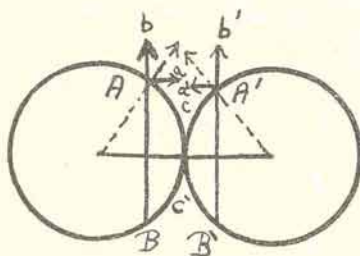
Sin embargo, ya en el año 1881 y a pesar del rotundo éxito que la teoría de Kekulé obtenía en esa época con la síntesis de numerosos cuerpos orgánicos, Claus expuso con toda precisión sus ideas, que lo llevaban al convencimiento que la afinidad de los elementos no obra en fracciones aisladas y constantes y que por lo mismo no puede representarse por valencias equivalentes. Para Claus la « fuerza atractiva » del carbono no estaba dividida « a priori » en partes iguales llamadas valencias, sino que era única y se descomponía en cuatro partes en el momento de la combinación. En consecuencia estas cuatro partes eran iguales cuando los cuatro átomos o radicales unidos a éste eran iguales entre sí, como por ejemplo en el CH_4 , CCl_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$, mientras que cuando el carbono estaba unido a diferentes átomos o radicales, p. ej. el cloruro de trimetil carbonil $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, las valencias que unen al carbono central con los metilos son iguales entre sí, pero diferentes de la que une el cloro.

Por lo tanto, en cada molécula, el estado de repartición de la afinidad es diferente e independiente del método seguido para su preparación y en consecuencia la clásica demostración experimental de que las cuatro valencias del carbono son iguales, por obtener un mismo derivado H_3CX , por cuatro caminos diferentes, reemplazando en cada uno de ellos un átomo diferente del CH_4 por X, es una demostración desprovista de sentido, desde el momento que la repartición de la afinidad será igual por obtenerse la misma combinación.

Unos 10 años después, Werner expuso su teoría en base a las mismas ideas de Claus. En ésta se considera un problema prematuro, en el estado de los conocimientos científicos de la época, la forma de los átomos, distribución de las valencias y naturaleza de éstas, admitiendo que la afinidad es una fuerza atractiva uniformemente repartida en la superficie del átomo considerado esférico y que actúa normalmente a ésta, formando un campo homogéneo de fuerzas atractivas.

Según Werner, lo que llamamos número de valencia de un átomo, no es más que un valor numérico deducido de los hechos experimentales y sin sentido real, mientras que para Kekulé el número de valencias es una propiedad del átomo tan fundamental como su peso atómico.

Para Werner la unión de dos átomos se hace neutralizando parte de la energía de la superficie del átomo, lo que gráficamente representa por la unión por un casquete esférico que llama « superficie de unión », ABC con $A'B'C'$.

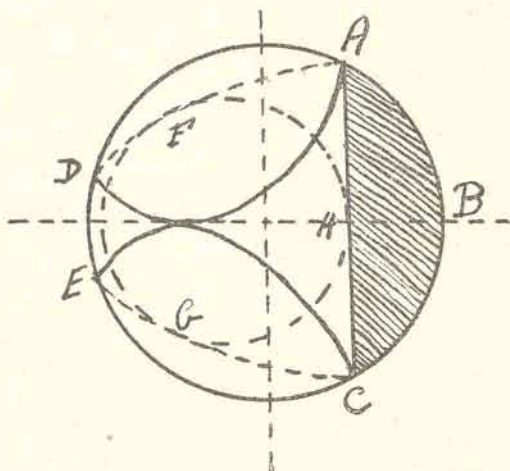


Este concepto implica que toda unión entre dos átomos neutraliza una parte de la afinidad y otra queda libre. En efecto, considerando una fracción muy pequeña de afinidad, sólo pueden neutralizarse las componentes horizontales a y a' quedando libres las verticales b y b' , es decir que toda unión implica la existencia de restos de afinidad libre y que ésta será tanto mayor cuanto más fuerte sea la unión entre los átomos. Los cálculos de Bloch (1903) indican que la afinidad libre en una unión simple según el método de Werner, es entre $1/2$ y $1/3$ de la combinada, en la doble unión 3 a 4 veces mayor que en la simple y en la triple unión 6 a 8 veces mayor y doble que la combinada. Esta primera consecuencia de la teoría de Werner da una idea exacta de lo que es una doble y triple ligadura, indicando que si bien la unión es mucho más sólida que en la simple, la existencia de un exceso de afinidad residual hace a dicha unión apta para reaccionar es decir el « punto reactivo » de la molécula.

Así se explica que el acetileno, cuerpo activo por excelencia frente a numerosos reactivos, sea en cambio perfectamente estable a elevadas temperaturas, debiéndose así diferenciar la « estabilidad » de la unión, como función de la afinidad saturada (componentes horizontales) y la « capacidad » de reacción, función de la afinidad libre (componentes verticales), que ejerce una acción atractiva sobre los átomos o moléculas del agente químico que se considere.

Por otra parte, Werner considera que los átomos tienden a colocarse en el espacio de manera tal que la saturación de la afinidad del átomo central que se considera, por ejemplo el carbono, sea lo más completa posible, o sea que sus « superficies de unión » sean lo mayor posible.

Es evidente que para cumplir esta condición los 4 átomos deben tomar una disposición tetraédrica, tal como lo indica el esquema siguiente :



En consecuencia, si del centro de las 4 superficies de afinidad levantamos 4 perpendiculares al centro del átomo, tenemos la dirección de las valencias indicada por Van't Hoff, no como hecho aislado sino como consecuencia de un principio general, el de « saturación máxima ».

Vemos pues, que las ideas de Claus-Werner, expresan en una forma mucho más perfecta la unión entre los átomos que las de Kekulé, con la ventaja de comprender en su modelo al de este investigador y explicar por lo pronto dos puntos fundamentales: las propiedades de la « no saturación » y la disposición espacial de las uniones.

Sin embargo, el mayor valor de esta teoría es que admite la variabilidad de la valencia, concepto del cual surge la noción cuantitativa de la valencia, llamada « capacidad de afinidad » (*affinitätsanspruchung*) introducido en la Ciencia por

Meerwein (1913-1919) como fruto de sus investigaciones sobre la transposición pinacónica y desarrollada por Tiffenau, Orekoff, Franzen, Nyberg, von Braun, Skraup, etc. (Un buen resumen sobre este punto puede consultarse en la conferencia de A. Drekkoff, « La theorie de l'affinité variable », 1925).

La capacidad de afinidad se define como la cantidad máxima de afinidad que dispone un radical dado para combinarse a otro, de manera que al unirse varios radicales a un átomo de carbono, como cada uno tiende a cambiar su máximo de afinidad, se produce la repartición de la afinidad del átomo de carbono, quedando unido cada radical por un valor proporcional a su capacidad de afinidad, valor que se denomina « fuerza de unión ».

El valor de la capacidad de afinidad de un radical es susceptible de una medida relativa, partiendo de un radical unido generalmente $C_6H_5 = 1$ o bien en otros casos, donde la técnica experimental no es tan perfecta, solo es posible agrupar los radicales en series de valor crecientes o decrecientes.

Tiffenau y Orekoff en un trabajo presentado al 2º Conseil de Chimie Solvay (1925) han resumido los métodos directos e indirectos para estas determinaciones y de él tomamos algunos datos fundamentales:

1º Los radicales alquilo son de menor capacidad de afinidad que los arilo y la del hidrógeno menor que la de un alkilo.

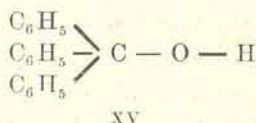
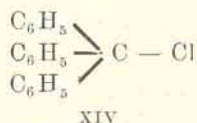
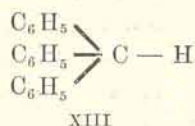
2º En las series homólogas existe una variación periódica, los radicales impares son de mayor capacidad de afinidad que los pares y esta diferencia tiende a disminuir al elevarse el número de átomos de carbono,



3º Los sustituyentes en el grupo bencénico ejercen una influencia en para y orto mucho mayor que en meta. El CH_3 en o. y p. aumenta el valor de la capacidad de afinidad, el C_2H_5 , C_6H_5 , CH_3O , NO_2 , I, etc., ejercen la misma influencia.

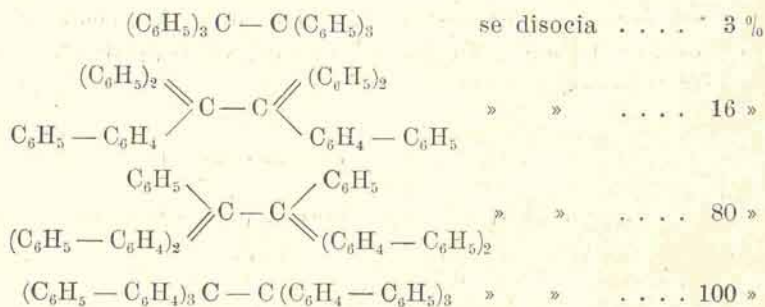
Apliquemos ahora estos conceptos a la interpretación de la constitución de algunos cuerpos orgánicos, tomando por ejemplo el caso del trifenilmetano y sus derivados. El carbono central

debe repartir su afinidad total entre tres fenilos y un hidrógeno y ya hemos dicho que la capacidad de afinidad del fenilo es muy superior a la del hidrógeno, en consecuencia como la repartición se hace proporcionalmente al valor de la capacidad de afinidad, la fuerza de unión de los tres fenilos será muy superior a la del hidrógeno y el esquema (XIII) expresa el resultado, para el trifenilmetano:



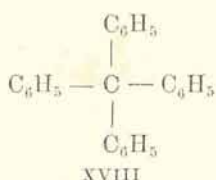
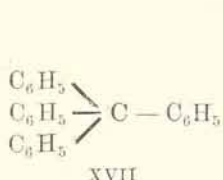
Igual razonamiento conduce al esquema (XIV) para el trifenilclorometano y al (XV) para el trifenilcarbinol. En consecuencia el hidrógeno o el cloro débilmente unidos serán lábiles, pudiendo el cloro pasar fácilmente al estado iónico, el OH en el alcohol terciario, será también lábil, fácilmente esterificable, mientras que el hidrógeno fuertemente unido al oxígeno no debe ser lábil (no debe dar alcoholatos por ejemplo). La experiencia demuestra que todas estas deducciones son ciertas, explicándose así las anomalías que produce la introducción del radical trifenilmetilo en el comportamiento de una función química.

Por otra parte, el débil valor de la capacidad de afinidad del trifenilmetilo permite explicarse porqué el hexafeniletano está parcialmente disociado en el seno de un disolvente disociante, con formación del radical libre (Gomberg); y más aún porqué el grado de disociación aumenta proporcionalmente con el valor afinitario de los radicales, hasta llegar a ser total como en el caso del tribifenilmetilo aislado por Schlenk como radical libre al estado sólido:



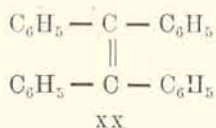
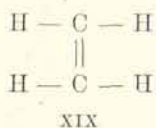
Un razonamiento análogo, explica la facilidad con que se rompe una cadena carbonada por influencia de reactivos químicos en otras reacciones, facilidad que siempre depende del valor afinitario de los sustituyentes.

Más aún, se ha citado en la literatura (Baeyer) que la estabilidad del tetrafenilmetano no puede explicarse con los conceptos de Werner ya que se une a un átomo de carbono 4 radicales de alta capacidad de afinidad. Este hecho no es una contradicción con dicha teoría sino una confirmación ya que tratándose de cuatro radicales iguales debe existir una distribución igual de la afinidad del carbono central, en consecuencia el tetrafenilmetano no es un derivado del trifenilmetano, esquema (XVII), sino un derivado simétrico del metano (XVIII) y en consecuencia estable, tal como lo hace notar Schmidlin.



Por otra parte, la aplicación de las ideas de Claus-Werner permiten explicar la influencia que ejercen ciertos radicales (C_6H_5), en el poder de adición de una doble ligadura. En efecto, se admite que toda reacción va precedida de una adición, la cual a su vez depende de la afinidad residual de los átomos. Si existiera un cuerpo absolutamente saturado, este sería un cuerpo inapto para reaccionar aún frente a los reactivos más enérgicos.

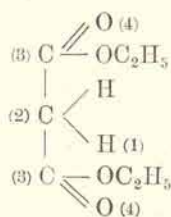
Una doble ligadura según Werner, posee una fuerte afinidad residual, cuyo valor depende de la unión entre los átomos que se considera, la cual a su vez depende del valor afinitario de los sustituyentes.



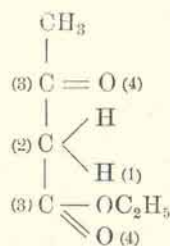
Por lo tanto si comparamos el etileno (XIX) y el tetrafeniletileno (XX), el valor de la unión de los carbonos en el primero será mucho mayor que el segundo, porque el fenilo posee un valor afinitario muy superior al del hidrógeno y en consecuencia la afinidad residual en el primero será mayor, mientras que en el segundo ésta será mínima. Por lo tanto mientras el etileno puede formar fácilmente un compuesto previo de adición con un halógeno y originar luego el dicloroetano, el tetrafeniletileno deberá formar muy difícilmente ese compuesto previo de adición y en consecuencia se comportará como un cuerpo saturado, tal como la experiencia lo demuestra.

Otro ejemplo que hemos considerado, es la mayor capacidad de reacción de los átomos de hidrógeno que se encuentran bajo la influencia de una ligadura múltiple, hecho experimental citado ya por Conrad en 1880.

Estudios sistemáticos posteriores de numerosos investigadores, llevan a Henrich (1887) a considerar que la ligadura múltiple es expresión de una energía relativamente fuerte que puede manifestarse bien en expresiones físicas como el aumento en los calores de combustión, refracción molecular, diamagnetismo, etc., pero que también constituye lo que el químico llama « carácter negativo » — de acuerdo con V. Meyer — y que ejerce una influencia sobre el resto de molécula, influencia que Vorländer (1899) considera que se ejerce en una posición fija. Considerando por ejemplo un esquema general H.E.E:E, según el cual la movilidad del hidrógeno es máxima. Citaremos



XXI



XXII

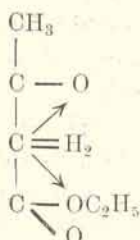
algunos ejemplos, en el malonato de etilo los hidrógenos (1) son ácidos por influencia del grupo no saturado carbonilo

($> c = 0$), en el acetilacetato los hidrógenos (1) por influencia de los carbonilos de la función cetona y ácida.

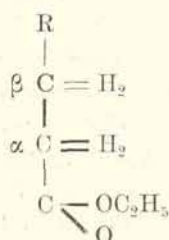
Según Werner, esta influencia se debe a que el oxígeno de un carbonilo por ejemplo, absorbe una superficie de unión grande, por lo cual el carbono solo puede unirse al carbono vecino por una pequeña cantidad de afinidad y en consecuencia queda en este átomo de carbono una cantidad de afinidad, o sea quedan libre una mayor cantidad de componentes de afinidad total no saturados que ejercen una acción atractiva hacia las moléculas del agente químico en acción, permitiendo así todas las condensaciones características del $> CH_2$ activo.



XXI bis

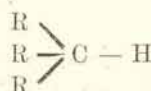
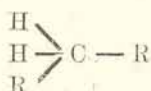
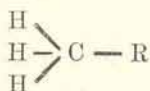


XXII bis



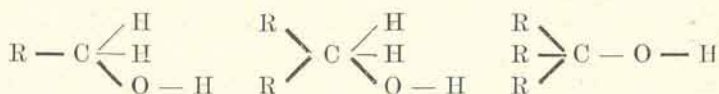
IV bis

En cambio si considerados un ácido graso, la influencia del carbonilo se traduce en una unión débil entre el carboxilo y el carbono α , lo cual implica una unión fuerte entre el carbono α y el β , porque habiendo reemplazado el hidrógeno de α por un radical alkilo de mayor capacidad de afinidad, ésta no queda libre como en el caso anterior sino que refuerza la unión $\alpha - \beta$ y en consecuencia los hidrógenos en β quedan débilmente unidos, es decir fácilmente sustituibles, de ahí que la oxidación o la halogenación de un ácido graso se produzca en β (por ejemplo el proceso de la β oxidación de Knorr en el metabolismo de los ácidos grasos). La movilidad creciente del hidrógeno unido del carbono primario al terciario, explica el conocido hecho de que la sustitución se realiza primero en el carbono terciario luego en el secundario y por último en el primario precisamente por-



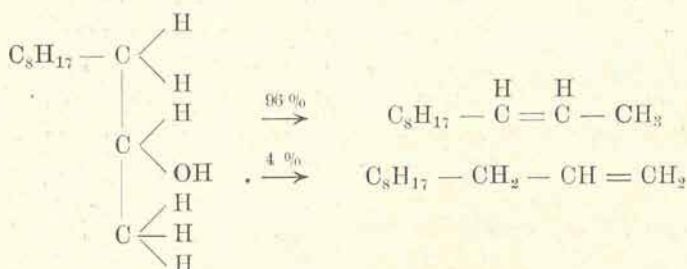
que como cualquier alkilo o arilo es de mayor capacidad de afinidad que el hidrógeno, en un hidrocarburo con carbono terciario, el hidrógeno de éste es el substituído con mayor facilidad, de lo cual es un ejemplo evidente la facilidad con que se oxida el trifenilmetano a trifenilcarbinol. El mismo razonamiento nos explica la diferencia de propiedades entre los alcoholes 1^{rio}, 2^{rio} y 3^{rio} dado que la unión del O del OH al carbono es máxima en los 1^{rios} y mínima en los 3^{rios} y la labilidad del H a la inversa, de ahí que los alcoholes primarios formen alcoholatos fácilmente y se esterifiquen en mayor proporción, mientras los 3^{rios} forman alcoholatos difícilmente y su límite de esterificación es muy inferior.

En la misma forma, se explica que los alcoholes terciarios se deshidraten con una suma facilidad y aún se interpreta la antigua regla de Saytzew (1875) sobre la deshidratación de los alcoholes, que dice « la eliminación de agua se hace con el hi-



drógeno unido al carbono próximo menos hidrogenado», lo que a la luz de las ideas de Claus-Werner implica simplemente que la deshidratación se hace con el hidrógeno más débilmente unido, o sea aquel que está unido al carbono menos hidrogenado, ya que sabemos que éste posee una capacidad de afinidad inferior a la de un alkilo o arilo.

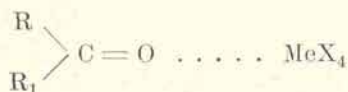
Así por ejemplo, es lógico que al deshidratar el nonil metil carbinol, Thoms y Mannich obtuvieron 96 % de octilmetiletileno y sólo 4 % de undecileno.



La teoría de Werner, permite explicar las reacciones del llamado « grupo metilénico activo », es decir de un metileno unido a grupos no saturados (CO, CN, C = C, C = N, COOC₂H₅, etc.) tan numerosos en química orgánica y cuyo valor en la síntesis es grandioso. Recordemos las condensaciones del malonato y acetilacetato de etilo, los azometinos por condensación con nitrosodimetilanilina (Sachs y Ehrlich), la acción del ácido nitroso, la reacción de Haller con amiduro de sodio y un ioduro alcohólico, etc., reacciones cuyo fundamento principal es la existencia de afinidad residual en el carbono metilénico.

Por otra parte, en el ejemplo considerado de un ácido graso, no sólo nos explica la movilidad de los hidrógenos en β, sino también la fácil descarbolización de los ácidos, por romperse la ligadura más débil entre los carbonos 1 y 2.

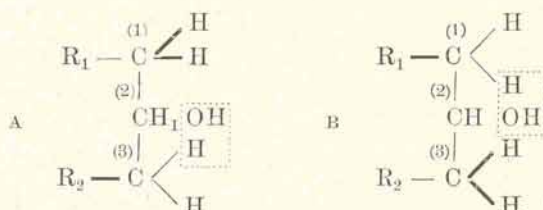
Debemos recordar también, que el concepto de Werner referente a la gran superficie de unión entre el oxígeno y el carbono en el grupo carbonilo, que implica la existencia de fuerte afinidad residual, está también de acuerdo con otros hechos, unos de orden químico como las combinaciones de adición estudiadas por Pfeifer (1910-1914) entre aldehidas, cetonas, ésteres, etc., con sales metálicas como el SnCl₄ del tipo general:



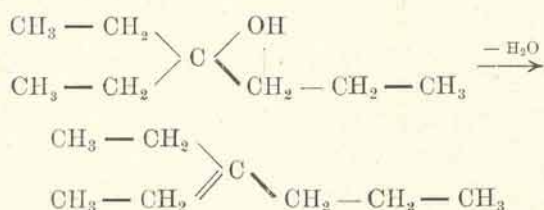
y también con hechos de orden físico, como su absorción en regiones bien determinadas del espectro infra-rojo y ultravioleta estudiadas por V. Henri (1919) y en un todo de acuerdo con la Ley de Staudinger (1912) que dice: « toda sustitución química que desplaza las bandas de absorción hacia el rojo disminuye el estado de saturación de la molécula » de donde surge también su carácter de cromóforo. Por último recordemos la importancia de esta afinidad residual en la disposición de las moléculas de los ácidos grasos en las capas monomoleculares estudiadas por Adam y aún en la estructura de la cadena carbonada en los cristales por Bragg y discípulos.

Consideremos ahora otro ejemplo, como la eliminación de una molécula de agua, amoníaco o hidrácidos en una molécula

orgánica, capaz de producirse en dos sentidos, tal como el ejemplo citado de la deshidratación de un alcohol secundario o terciario disimétrico. Dos casos son posibles según los conceptos de Claus-Werner, *A* donde la capacidad de afinidad del radical R_1 es menor que la de R_2 , en consecuencia la fuerza de unión será menor y por lo tanto la unión del hidrógeno al car-



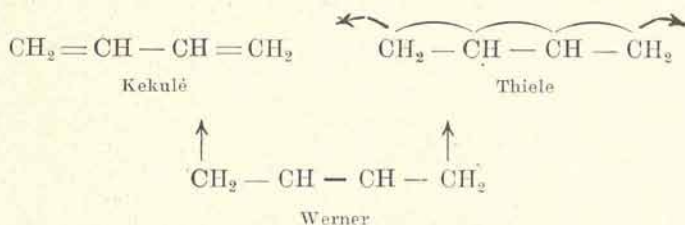
bono (1) será mayor que la del mismo elemento al carbono (3) y en consecuencia el OH perderá más fácilmente agua con este último originando una doble ligadura 2-3; en cambio si consideramos que en *B* $R_1 > R_2$, el mismo razonamiento nos conduce a una doble ligadura en 1-2, lo cual ha sido verificado experimentalmente en muchos casos. Consideremos un ejemplo, la deshidratación del dietil propil carbonil que según Masson conduce al etil 3 pentene 2.



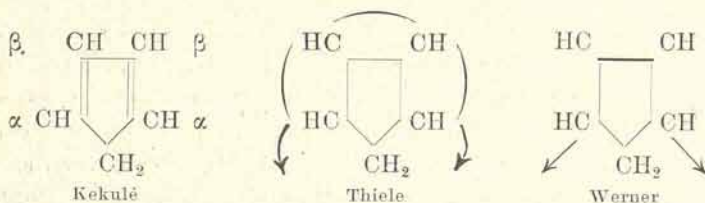
Podríamos así, seguir considerando un cúmulo de reacciones orgánicas, en las cuales la aplicación del concepto de capacidad de afinidad y las ideas de Claus-Werner permite una explicación lógica, pero sólo trataremos algunos ejemplos más demostrativos al respecto.

Estos conceptos, conducen a admitir para los sistemas conjugados, que en el centro de la molécula existe menos afinidad que en los extremos y de ahí los fenómenos de adición anormales que sirvieron a Thiele (1899) para establecer su hipóte-

sis de las «valencias parciales», que no es más que una expresión fragmentaria de la teoría de Werner de un valor mucho más general.



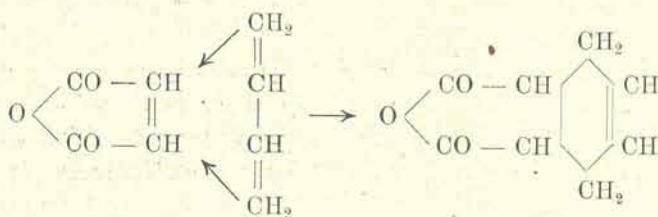
Si consideramos, por ejemplo el ciclo pentanedieno, el esquema de Werner que en esencia es análogo al de Thiele explica



las propiedades tan particulares de este cuerpo, que corresponden a dos grupos fundamentales:

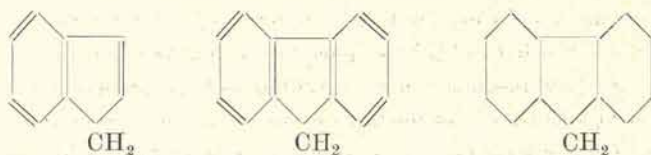
1º La existencia de afinidad residual en α explica la fácil formación de un dímero $(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ y un polímero $(\text{C}_5\text{H}_6)_n$, de mayor estabilidad porque su afinidad residual ha sido saturada, pero capaces de regenerar el ciclopentanedieno por acción del calor y la presión, porque no se trata de una nueva estructura molecular sino simplemente de una neutralización de afinidades residuales.

En otros casos, esta asociación previa, puede dar origen a nuevas estructuras moleculares, como las condensaciones estudiadas por Diels y Alder (1928), de las que citamos un ejemplo.

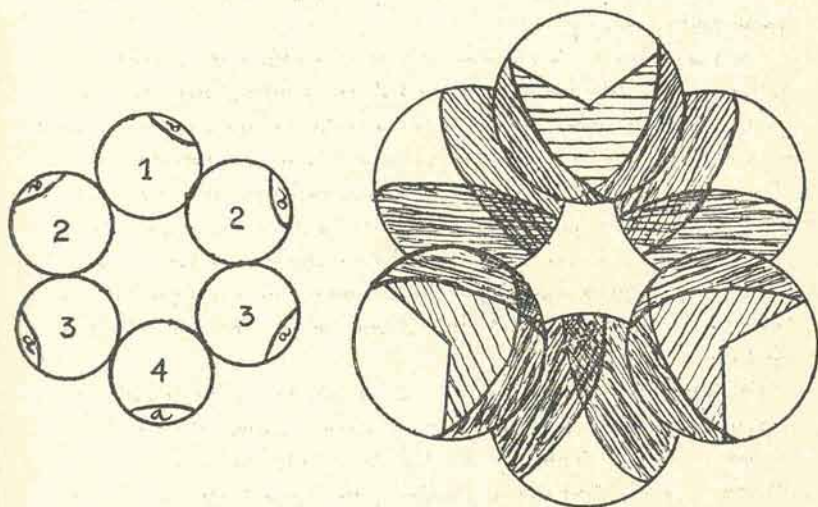


2º La existencia de un grupo « metileno reactivo », análogo al del malonato de etilo, y cuya reactividad se explica por la existencia de afinidad residual, como ya hemos indicado.

Ahora bien, considerando derivados de este hidrocarburo como el indeno o el fluoreno, la desaparición total o parcial del



carácter graso de las dos dobles ligaduras que entran a formar parte de uno o dos núcleos benecínicos, elimina los caracteres de la estructura ciclopentanedieno, parcialmente en el indeno donde el poder de reacción del $> \text{CH}_2$ es mucho menor y casi



totalmente en el fluoreno, hidrocarburo que tal como lo demuestran las investigaciones de Guglielmelli y colaboradores, no es un derivado del ciclopentanedieno sino que su comportamiento químico corresponde al de un derivado 0,0' del difenilo.

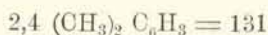
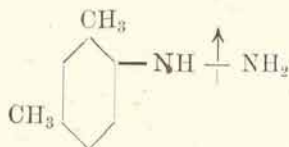
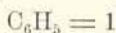
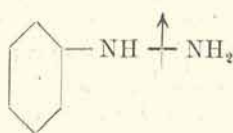
Estos ejemplos muestran con toda evidencia, que una estructura orgánica está muy lejos de ser estática y rígida, deberá ser

esencialmente dinámica tal como lo exige el resultado de las investigaciones físicas.

Si consideramos la aplicación de los conceptos de Claus-Werner a la serie aromática, veremos que si bien la fórmula propuesta por Werner para el núcleo bencénico no es mejor ni peor que las indicadas por otros autores y en esencia no es más que una interpretación espacial de la fórmula de Thiele, explicando bien la estabilidad del núcleo pero no la analogía de las posiciones o. y p. ni tampoco la reactividad del dihidrobenceno. En cambio la fórmula propuesta por Bloch, basada en los conceptos de Werner y en la que se admite que el centro de los átomos de carbono están en dos planos paralelos, ha tenido una brillante confirmación en la propuesta por Braggs (1921) basada en sus estudios de estructura por los rayos X y por Víctor Henri (1925) por vía fotoquímica, ya que ambos admiten fórmulas no coplanares y este último considera lógica la existencia de isómeros orto, no diferenciados por la propia imprecisión de los métodos usados.

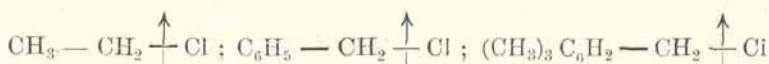
La variación de los valores de la capacidad de afinidad del grupo fenilo, por influencia de substituyentes, influencia neta en la posición orto y para, débil o nula en meta, permite una explicación de la reactividad aumentada o disminuida del núcleo bencénico por influencia de los substituyentes, reactividad puesta en evidencia físicamente por Kauffmann al estudiar la luminosidad de derivados bencénicos sometidos a las corrientes de Tesla y bien conocida por los químicos en un sinnúmero de reacciones, movilidad del hidrógeno en para, por citar un ejemplo.

El aumento del valor de la capacidad de afinidad del fenilo por influencia del metilo en orto y para, explica la facilidad de hidrogenación (Franzen) de las fenil-hidrazinas substituídas frente a la fenilhidrazina, según el esquema siguiente:

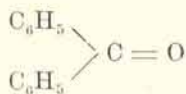
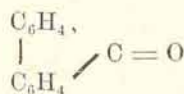
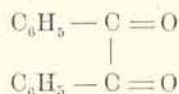
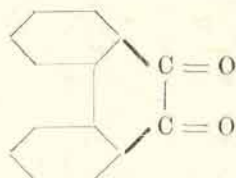


Podemos explicar así, el diferente comportamiento de cualquier función química, unida a un alkilo, un fenilo o un fenilo sustituido, por el aumento progresivo de la capacidad de afinidad del radical unido a la función que se considere.

Así por ejemplo, el cloruro de etilo se saponifica difícilmente, el cloruro de bencilo más fácil y el cloruro de mesitilo mucho más fácilmente.



Por último, la influencia que posee la capacidad de afinidad sobre la coloración, la muestran con toda evidencia los siguientes ejemplos:

*Benzofenona-incolora**Fluorenona-amarilla**Difenilgloxal-amarillo**Acenaftenodictona-roja*

En consecuencia, la teoría de Werner tiene en la química orgánica un gran valor, no por su imagen simbólica (la superficie de unión) que sólo posee un valor relativo, sino porque explica una serie de hechos de los cuales la teoría clásica nada dice. Introduce en esta ciencia conceptos fundamentales tales como la variabilidad de la valencia, la existencia de afinidad residual, la perioricidad en el valor de la fuerza de unión en las cadenas carbonadas, permite establecer el sentido de muchas reacciones y el comportamiento de las funciones químicas múltiples, relaciona las investigaciones físicas con el comportamiento químico de las sustancias orgánicas, etc., y todo esto sin quitar nada a la teoría clásica a la cual comprende en absoluto.

Es lógico pues, que se elimine de la química, el dogma de Kekulé de la tetravalencia absoluta del carbono y su concepción de valencia como fuerza rígida e invariable, reemplazándolos por los conceptos de Claus-Werner, conceptos que implican un nuevo método de pensar cuyo resultado es dar vida a las inertes fórmulas estructurales, haciendo que éstas, esquemas inertes de la estructura de una molécula, expresen su comportamiento químico.

Adoptar estos conceptos en Química Orgánica es crear en esta ciencia, un criterio de cuyos frutos es un buen ejemplo la evolución moderna de la Química Inorgánica en base a la noción de « coordinación » y al concepto de complejo.

BIBLIOGRAFIA

- A. OREKOFF, *La théorie de l'affinité variable et ses applications en chimie organique*. « Les actualités de Chimie contemporaine », 1925.
- F. HENRICH, *Les théories de la Chimie Organique*, 1925.
- J. COHEN, *Organic Chemistry for advanced Students*, 1924.
- J. SCHMIDLIN, *Das Triphenylmethyl*, 1914.
- J. MARTINET, *La solidité des liaisons entre atomes dans les molécules organiques*. « Les actualités de Chimie Contemporaine », 1922.
- V. HENRI *Structure des molécules*, 1925.
- E. AGENO-VALLA, *Teoria di Werner*. « Guareschi Suplmento », 1913-14.
- M. TYFFENEAU, *Capacités affinitaires et aptitudes migratrices*. « Bull. Soc. Chim. », 1931, N° 12, pág. 1596.
- M. TYFFENEAU et OREKOFF, *2e. Conseil de Chimie Solvay*, 1925.
- STEWART, *Recent advances in Organic Chemistry*, 1927, y memorias originales.
-

INTRODUCCION AL ANALISIS ELECTROMETRICO

(Continuación)

II. — Medición de fuerzas electromotrices.

Por lo expuesto hasta ahora, vemos que la determinación de la concentración de los iones hidrógeno en una solución se reduce esencialmente a la medición del potencial que se origina entre un electrodo de hidrógeno sumergido en la solución problema y conectada mediante un contacto electrolítico con otro electrodo que se toma como patrón.

No podemos esperar resultados exactos por la aplicación directa de un voltímetro a los bornes de la pila así formada, porque ello significaría tomar corriente de la pila con la consiguiente producción de reacciones químicas en ambos electrodos y la producción de corrientes de polarización que harían variar su f. e. m. durante la medición.

MÉTODO DE COMPENSACIÓN

El método usado generalmente se basa en el principio de compensación de Poggendorf, que consiste, en esencia, en oponer la f. e. m. de la pila cuyo potencial se mide a la fuerza electromotriz de otra pila conocida. Cuando se obtiene el equilibrio de las fuerzas electromotrices no pasa corriente por el circuito, lo cual queda indicado por un instrumento de cero intercalado en él, un galvanómetro, por ejemplo.

La figura 2 representa esquemáticamente un dispositivo sencillo, de suficiente exactitud para ser empleado en valoraciones potenciométricas.

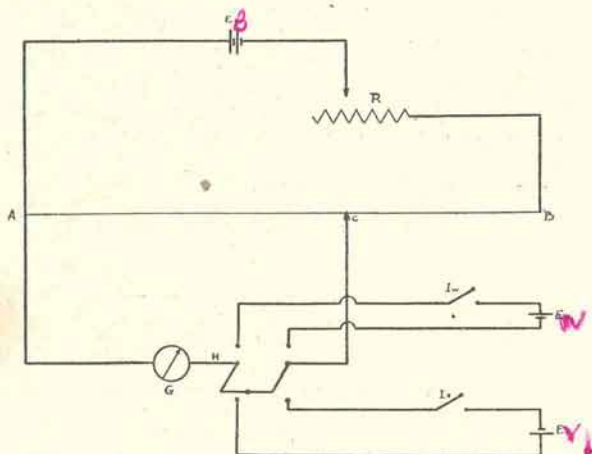


Fig. 2.

AB es un alambre calibrado de 1000 mm de longitud, montado sobre una regla graduada en milímetros, en forma análoga a los puentes de Wheatstone. Por intermedio de la llave de doble vía, H , la batería E_B puede ponerse en oposición, bien con una pila tipo, por ejemplo con una pila de Weston, E_W , de 1,018 voltios de fuerza electromotriz, o bien con la pila E_X , cuya f. e. m. se trata de medir.

En un circuito de este tipo es cómodo tener una diferencia de potencial de 2 voltios entre los extremos AB del alambre calibrado. E_B deberá ser, en consecuencia, una fuente de f. e. m. superior a dos voltios, y será menester intercalar una resistencia variable, R , que permita reducir a dos voltios la caída de potencial entre A y B .

De acuerdo con la relación fundamental del circuito de Poggendorf:

$$\frac{E_B}{AB} = \frac{E_X}{AC} \quad [23]$$

Sustituyendo, para el caso que E_x sea una pila Weston:

$$AC = \frac{1.000 \text{ mm} \times 1,018 \text{ v.}}{2 \text{ v.}} = 509 \text{ mm}$$

Esta expresión nos dice que cuando haya una caída de potencial de dos voltios entre los extremos del alambre AB , el contacto móvil C deberá estar en 509 mm para que el galvanómetro G no acuse pasaje de corriente, indicando que existe equilibrio entre las fuerzas electromotrices.

Cuando se va a efectuar una medición debe colocarse previamente el contacto móvil en 509 mm y poner en oposición E_B y E_W por medio de la llave H , y variar la resistencia R de manera que el galvanómetro G no acuse pasaje de corriente cuando se cierra el interruptor I_W .

Una vez a punto el aparato, es decir, fijada en dos voltios la caída de potencial a lo largo del puente calibrado, se está en condiciones de medir fuerzas electromotrices. Para ello se pone en oposición E_B y E_x por medio de la llave H y se mueve el cursor C a lo largo del puente hasta encontrar un punto en que el galvanómetro no acuse pasaje de corriente — indicando el equilibrio de las fuerzas electromotrices, — cuando se cierre el circuito por medio del interruptor I_x .

De acuerdo con [23]:

$$E_x = \frac{E_B \times AC}{AB} = 2 \times \frac{AC}{1.000} = 0,002 AC \text{ volts.}$$

Es decir que la f. e. m. de la pila que se mide quedará indicada — en milivoltios — por el doble de la distancia AC , expresada en milímetros.

EMPLEO DE LÁMPARAS TERMOIÓNICAS

Hemos dicho que al hacer una medición de fuerza electromotriz es indispensable no extraer corriente de la pila. Al observar la aguja del galvanómetro es indispensable, pues, cerrar el circuito durante el menor tiempo posible.

El empleo de las lámparas termoiónicas, los tubos electrónicos de aplicación corriente en radio, permite hacer las mediciones sin extraer corriente apreciable de la pila, a pesar de que ésta quede siempre en circuito; se pueden construir aparatos de lectura continua, de ventaja indudable en las titulaciones potenciométricas o cuando se trata de seguir la variación del pH de una solución durante un proceso determinado. Una ventaja ulterior aparece cuando se desea medir la f. e. m. de

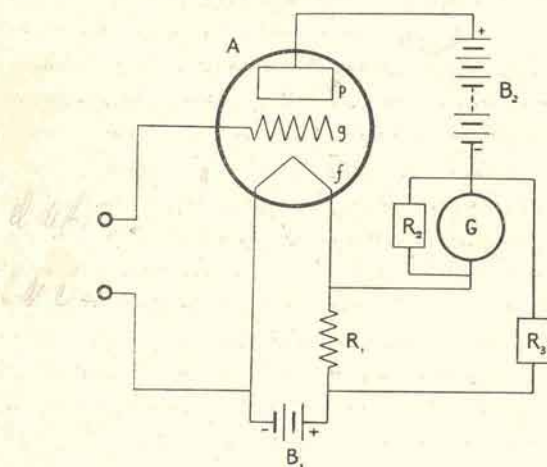


Fig. 3.

pilas de alta resistencia interna, en que no es posible recurrir al galvanómetro por carecer este instrumento de la sensibilidad necesaria. Esto adquiere importancia, por ejemplo, cuando se utiliza el electrodo de vidrio, de importancia creciente en la medición de pH, especialmente en medios biológicos.

El filamento f , del triodo A , calentado por la corriente de la batería B_1 emite electrones. La placa p , se mantiene a un potencial positivo, por medio de la batería B_2 . El pasaje de electrones de f hacia p establece una corriente, la corriente de placa. Entre el filamento y la placa está la grilla g , a través de la cual deben pasar los electrones que se dirigen a la placa. Si la grilla está cargada positivamente con respecto al fila-

mento, atraerá los electrones y la corriente de placa aumentará. Si la grilla tiene carga negativa, la corriente de placa decrecerá. En esta forma, la corriente de placa dependerá del potencial que adquiera la grilla.

En el dispositivo de Goode, quien fué el introductor de la lámpara termoiónica en las titulaciones potenciométricas, se conecta la grilla al electrodo de hidrógeno y el negativo del filamento al electrodo de calomel. La corriente de placa se mide con un galvanómetro cuya sensibilidad se gradúa por medio de la resistencia R_2 .

Cuando no hay corriente en el circuito de grilla, la corriente de placa se anula por la oposición de otra corriente igual y de sentido contrario, producida por la diferencia de potencial entre los extremos de una pequeña resistencia R_1 , diferencia de potencial que se regula por la resistencia variable R_3 .

La medición puede iniciarse una vez ajustado el circuito del galvanómetro de modo que no pase corriente cuando no existe potencial de grilla. El galvanómetro se puede calibrar en términos de la f. e. m. aplicada, en unidades pH, o en cualquier unidad convencional conveniente.

Se deduce de lo expuesto que es fundamental que la corriente del filamento sea perfectamente constante durante la determinación.

ELECTRODOS DE REFERENCIA

Después de esta breve descripción de métodos para la medición de fuerzas electromotrices, nos queda por describir la pila cuya f. e. m. debemos medir.

Remitimos a aquel que se interese por los detalles de la técnica, a los libros de física o físico-química experimental, o, preferiblemente, a los especializados en estas cuestiones, una lista de los cuales damos al final de este resumen.

Sea cual fuere nuestro objeto — determinar el pH de una solución, o seguir el curso de una valoración analítica — tenemos que medir el potencial que desarrolla un electrodo determinado (electrodo indicador) sumergido en la solución problema, frente a otro electrodo de potencial conocido, el electrodo de referencia.

Comenzaremos por estos últimos, refiriéndonos a los electrodos de calomel y de quinhidrona.

a) *Electrodo de calomel.* — Ya hemos tenido oportunidad de referirnos al electrodo de calomel, del cual existen infinidad de formas; todas ellas constan esencialmente de los mismos elementos: un recipiente en el cual se coloca mercurio puro,

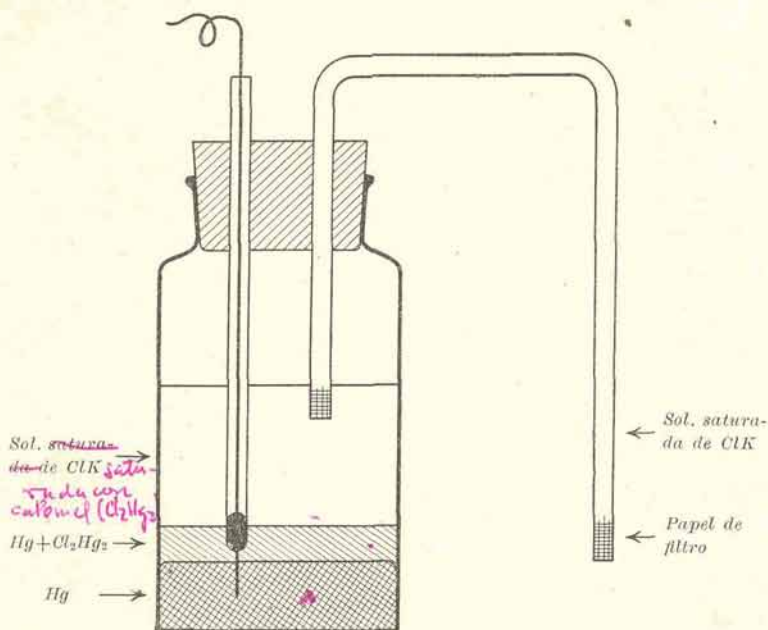


Fig. 4.

sobre el que se deposita una capa de una mezcla íntima de calomel y mercurio, todo lo cual se recubre con una solución de cloruro de potasio saturada de calomel. La concentración de cloruro de potasio tiene mucha importancia, pues de ella depende el potencial del electrodo. Se suelen emplear soluciones decinormales, normales, 3,5 normales y saturadas, y el electrodo se distingue con el nombre de normal, decinormal, etc. El potencial del electrodo de calomel es constante si se mantiene constante la temperatura. Depende del equilibrio entre

el mercurio, los iones mercuriosos, y los mercurícos, y en última instancia viene a depender de la concentración (actividad) de los iones cloro.

El electrodo de calomel se debe poner en comunicación electrolítica con el electrodo cuyo potencial deseamos conocer. Para ello se emplea un puente de cloruro de potasio. Se obtiene una solución de ClK en forma conveniente calentando hasta disolución 30 g de ClK y 3 g de agar con 100 cm³ de agua. Con esta solución límpida, aún caliente, se llenan por aspiración los tubos en U que se utilizan como puentes electrolíticos. Por enfriamiento se obtiene una jalea límpida. En la figura se muestra una forma conveniente de electrodo de calomel, saturado, cómoda para el empleo en valoraciones potenciométricas. El tubo del puente puede prepararse también con una solución saturada de ClK colocando unos tapones de papel de filtro enrollado, en los extremos del tubo.

Es claro que si en la solución cuyo potencial nos interesa medir hay iones plata o mercurio, no podrá emplearse el puente con cloruro de potasio; en este caso deberá reemplazarse por un puente de nitrato o sulfato de potasio.

Desde que las mediciones de fuerza electromotriz se refieren siempre al electrodo normal de hidrógeno, es indispensable conocer las diferencias de potencial de los diversos electrodos de calomel con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Los valores generalmente aceptados hoy son los que se indican a continuación, asignados por Sørensen y Linderström-Lang (1924):

Electrodo de calomel	E_H
decinormal 0,3380	0,00006 ($t - 18$)
normal 0,2865	0,00024 ($t - 18$)
saturado 0,2504	0,00065 ($t - 18$)

Parecería que el coeficiente de temperatura del electrodo decinormal fuera el menor; sin embargo esto no es así, pues no debe perderse de vista que el coeficiente de temperatura indicado en la tabla es la suma algebraica de los coeficientes térmicos de los electrodos de calomel y de hidrógeno. Teniendo

en cuenta el coeficiente de este último, cuyo valor, — 0,00085, ha sido determinado también por Sörensen, los coeficientes de temperatura individuales de los diferentes electrodos de calomel sería, respectivamente: 0,00079, 0,00061, y 0,00020.

El electrodo de calomel saturado es el más cómodo para valoraciones potenciométricas; el decinormal es el mejor estudiado y « estandarizado ».

b) *Electrodo de quinhidrona.*— Otro electrodo de referencia utilizable es el de quinhidrona, introducido por Biilmann en 1921.

Esbozaremos la teoría del electrodo de quinhidrona cuando tratemos los electrodos indicadores. Bástenos por ahora saber que un alambre de platino u oro, sumergido en una solución de pH determinado y saturada de quinhidrona, desarrolla un potencial fijo. Haciendo, pues, contacto electrolítico con otro electrodo tendremos formada una pila cuyo potencial podemos medir con dispositivos iguales a los empleados cuando se utiliza el electrodo de calomel.

Suele emplearse como solución tipo, en la cual se sumerge el electrodo de quinhidrona, una solución 0,01 N en HCl y 0,09 N en ClK, cuyo pH ha sido calculado en 2,038.

ELECTRODOS INDICADORES DE HIDROGENIONES

El electrodo indicador, sumergido en la solución en examen y puesto en contacto electrolítico con alguno de los electrodos de referencia descriptos, completará la pila cuya f. e. m. se trata de medir.

La elección del electrodo indicador dependerá de la naturaleza de esta solución. Si se trata de efectuar una determinación de pH o de seguir potenciométricamente el curso de una reacción de neutralización, el electrodo deberá funcionar como un indicador de concentración de iones hidrógeno.

a) *Electrodo de hidrógeno.*— Según se ha visto en la parte primera de este resumen, el electrodo de hidrógeno sería el indicador natural de los iones hidrógeno. En algunos casos, sin embargo, no es posible aplicarlo; en otros, resulta más

sencillo y cómodo el empleo de algún otro electrodo. Se han propuesto infinidad de variedades del electrodo de hidrógeno. Reproducimos en la figura un esquema del modelo recomendado por Kolthoff para valoraciones potenciométricas.

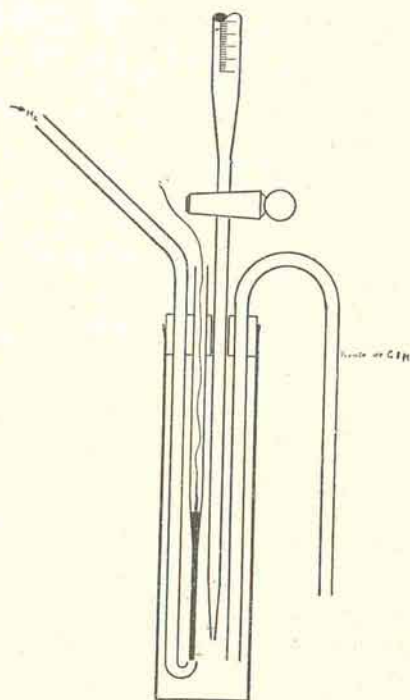


Fig. 5.

Se emplea en general como electrodo propiamente dicho una lámina o alambre de platino que se recubre electrolíticamente con negro de platino.

Para detalles de técnica de preparación y empleo del electrodo, remitimos a la bibliografía indicada al final de este resumen.

El pH de una solución se deduce sustituyendo en la fórmula [22]:

$$pH = \frac{\pi - \pi_0}{0,0591} \quad (\text{a } 25^\circ) \quad [22]$$

los valores correspondientes. Recordemos que π es la f. e. m. medida y π_0 es el potencial del electrodo de calomel empleado con respecto al electrodo normal de hidrógeno (véase fig. 1). Para el electrodo de calomel saturado este potencial es:

$$0,2458 + 0,00065 (t - 25^\circ)$$

De acuerdo con éste y teniendo en cuenta el coeficiente de temperatura del electrodo de hidrógeno (0,00085):

$$\text{pH} = \frac{\pi_{\text{sat}} - 0,2458 + 0,00065 (t - 25^\circ)}{0,0591 + 0,0002 (t - 25^\circ)} .$$

Cuando se emplea el electrodo de quinhidrona como referencia debe conocerse el pH de la solución con la cual está en contacto el electrodo de quinhidrona. Empleando la solución ya mencionada de pH 2,038 tendríamos:

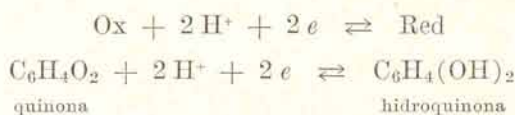
$$\text{pH} = 2,038 + \frac{\pi_Q - 0,6990 + 0,00074 (t - 25^\circ)}{0,0591 + 0,0002 (t - 25^\circ)} .$$

El electrodo de hidrógeno presenta varias causas de error. En primer término debe tenerse una fuente de hidrógeno muy puro. No puede emplearse en presencia de sustancias oxidantes (iones férricos, permangánicos, dicrómicos) sales de metales que estén debajo del hidrógeno en la serie de las tensiones electromotrices (bismuto, cobre, plata, etc.); sustancias fuertemente reductoras, hidrógeno sulfurado, sustancias orgánicas hidrogenables en presencia de negro de platino, proteínas.

b) *Electrodo de quinhidrona.* — El electrodo de quinhidrona fué introducido en forma práctica y simple por Biilmann y Lund en 1921. Permite la medición de pH en soluciones ácidas, neutras y débilmente alcalinas.

La quinhidrona es un compuesto equimolecular de quinona e hidroquinona que forma un sistema de oxidación-reducción

cuyo equilibrio depende de la concentración de los iones hidrógeno, según lo indica la expresión:



De acuerdo a lo ya visto sobre sistemas redox de este tipo, el potencial estará dado por:

$$E = \xi_0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{Quinona}] [\text{H}^+]^2}{[\text{Hidroquinona}]}$$

o

$$E = \xi_0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{Quinona}]}{[\text{Hidroquinona}]} + 0,0591 \log (\text{H}^+) \text{ a } 25^\circ$$

pero como $[\text{Quinona}] = [\text{Hidroquinona}]$ la expresión anterior se reduce a:

$$E = \xi_0 + 0,0591 \log (\text{H}^+) = \xi_0 - 0,0591 \text{ pH (a } 25^\circ)$$

que nos dice que el potencial del electrodo de quinhidrona varía exactamente como el del electrodo de hidrógeno, o sea 59,1 milivoltios por cada unidad pH.

Debemos hacer notar que esta ecuación del electrodo de quinhidrona no es del todo exacta, pues si bien es cierto que las concentraciones de quinona e hidroquinona son iguales, el razonamiento no es válido para sus actividades.

El electrodo de quinhidrona puede emplearse para determinar la concentración de iones hidrógeno en algunos casos en que está contraindicado el electrodo de hidrógeno. Así, por ejemplo, en soluciones que contienen iones de los metales que están debajo del hidrógeno en la serie de las tensiones; en presencia de sustancias reducibles (con cuidado). No puede emplearse en cambio en medio alcalino (sobre pH 8) porque la hidroquinona en estas condiciones se oxida dando ácidos débiles que neutralizan parte del álcali presente. Kolthoff ha

demostrado que es posible emplearlo en valoraciones en medio alcalino si se trabaja en atmósfera inerte (nitrógeno). De cualquier modo, no es posible emplear el electrodo de quinhidrona para mediciones de pH en medio alcalino.

Tampoco puede emplearse el electrodo de quinhidrona en medios fuertemente oxidantes o reductores.

Como electrodo se emplea generalmente un alambre, lámina o red de platino o de oro pulido, que se suelda en la extremidad de un tubo de vidrio.

Se establece el contacto por medio de mercurio. Debe cuidarse que la soldadura sea perfecta, pues la existencia de rajaduras apenas perceptibles, ha sido indicada como la causa de error más importante y puede llegar a ser del orden de 100 milivoltios.

Es también una ventaja del electrodo de quinhidrona el hecho de que se obtiene rápidamente un potencial estable.

Basta en efecto, agregar a la solución en examen una pequeña cantidad de quinhidrona (50-100 mg) y agitar uno o dos minutos para estar en condiciones de hacer la medición. E. Müller recomienda agregar la quinhidrona en solución alcohólica concentrada.

De acuerdo a Büllmann, el potencial normal del electrodo de quinhidrona es:

$$\xi_0 = 0,6990 - 0,00074 (25^\circ - t) \quad (\text{entre } 0^\circ \text{ y } 38^\circ \text{C})$$

CONSTITUCION DE LOS COLOIDES (*)

(TEORIA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA)

La concepción, ya antigua, de que las partículas coloidales están eléctricamente cargadas podría dar lugar a la idea errónea de que cada una de estas partículas lleva una carga eléctrica y que, en consecuencia, un sol puede ser considerado como un agregado de esferas que llevan cargas eléctricas estáticas.

Von Smoluchowski ha destruído esta concepción simplista, diciendo que si ella fuese cierta, un electroscopio se descargaría en las proximidades de un sol. No es así. Luego la carga eléctrica debe compensarse en el sol. Por esta razón Helmholtz ha emitido la teoría, ya hace bastante tiempo, de la doble capa eléctrica alrededor de la partícula coloidal. Frente a iones que dan a una partícula una carga determinada, se colocan iones de signos contrarios pero de carga total igual. En consecuencia el sistema aparece como no cargado y los fenómenos electrocapilares se presentan siempre que hay alguna alteración en la doble capa eléctrica, causada por un cierto deslizamiento de uno con respecto al otro de los dos revestimientos de la doble capa. Bajo la influencia de una diferencia de potenciales, estos dos revestimientos se mueven en direcciones opuestas, tendiendo a crear una fuerza contra-electromotriz. Esta, sin embargo, no llega a establecer dada la conductibilidad del líquido, pero suceden cambios como consecuencia de una sucesión de fenómenos, que, para el caso de la electroforesis, están representados en la figura 1.

Imaginemos una partícula (representada según su sección transversal por la superficie rayada en la figura 1: a) coloea-

(*) Traducción de un capítulo de la obra « *Les colloïdes* » de H. R. Kruyt.

da entre dos electrodos. Si se aplica una fuerza electromotriz los dos revestimientos son desplazados y la partícula es arrastrada con su carga negativa (fig. 1: *b*). En consecuencia, de cada lado se producen cargas eléctricas libres. Pero inmediatamente son neutralizadas por las cargas del líquido intermolecular, que es una solución del electrolito peptizante, que es conductor de la electricidad. Se llega así al estado representado por la figura 1: *c*. En definitiva resulta que la partícula entera, con su doble capa, se ha trasladado hacia el electrodo positivo. Al mismo tiempo, algo se ha desplazado hacia el otro electrodo, como veremos más adelante.

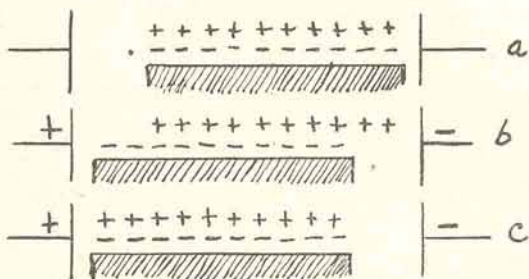


Fig. 1.

Esta concepción de la doble capa eléctrica, tal como ha sido introducida por Helmholtz, se basa sobre la suposición de que los dos revestimientos están a una distancia molecular, el uno del otro. Esto está representado esquemáticamente en la parte I de la figura 2. En ella la parte rayada representa la pared sólida (de una partícula cataforética o de un capilar) a la cual están adheridos, en el caso de la figura iones negativos. La superficie punteada que contiene estos iones representa la parte de la doble capa que se adhiere a la pared sólida. Inmediatamente enfrente de ella, en la parte líquida y móvil de la doble capa encontramos una cantidad equivalente de cationes. La figura 2: II representa la misma idea, aunque en una forma algo distinta, por medio de un gráfico con las diferencias de potenciales como ordenadas y las distancias a la pared como abscisas; el nivel *ab* es el potencial de la pared sólida y *de* el del líquido. La caída de potencial tiene lugar, pues, exclusivamen-

te en la doble capa, en las proximidades inmediatas de la pared. Es por lo cual la curva bd tiene una gran pendiente.

Gouy ha hecho notar, que esta forma de representar los hechos no es exacta. Si es cierto que los iones positivos son atraídos por la acción electrostática de los iones negativos de la pared, ellos están, por otra parte, sometidos a una dispersión

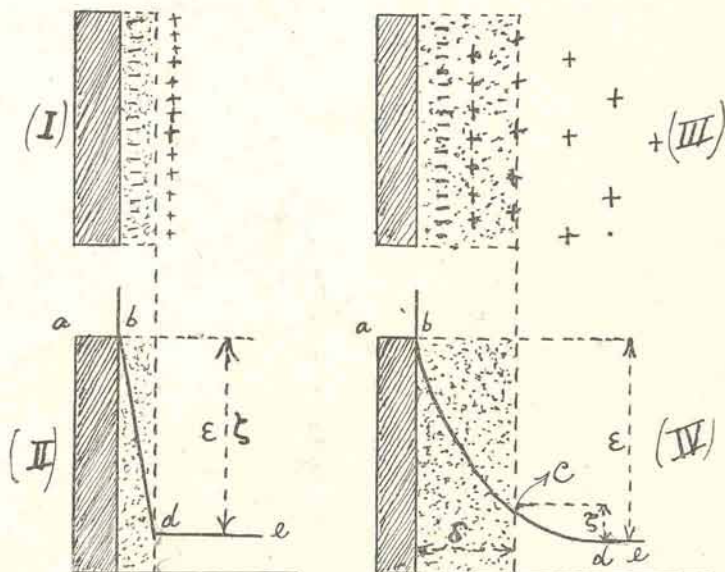


Fig. 2.

desordenada debida a la agitación térmica del líquido. Estas dos tendencias tienen por resultado la distribución de estos cationes según la función e de Boltzmann, es decir de una manera análoga a la del aire atmosférico en la superficie de la Tierra. Ahí también la atracción de la gravedad se opone a la tendencia a la difusión, y el resultado es una atmósfera de densidad decreciente. Lo que llamaremos doble capa difusa o atmósfera iónica está representado esquemáticamente en la figura 2: III. La parte IV de dicha figura muestra la forma de la curva de potencial correspondiente. Aquí también ab y de están a los mismos niveles que antes; pero la manera de de-

crecer los potenciales, representada por la marcha de la curva, es mucho más gradual que en el caso de la figura 2: II.

Freundlich y Rona y más tarde Gyemant han emitido la idea de que sólo una parte de la doble capa es móvil; mientras que la otra (representada por el área punteada en la figura 2) está adherida a la pared. Los hechos que los condujeron a emitir esta idea fueron los siguientes: la caída de potencial entre el vidrio y el agua (o entre el vidrio y una solución acuosa) fué medida por Haber y Klemensiewicz por medio del apar-

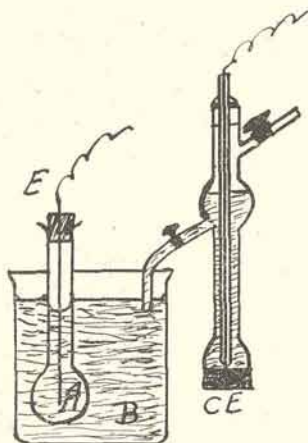


Fig. 3.

to representado en esquema en la figura 3. *A* es un recipiente de vidrio de paredes delgadas y que contiene un líquido buen conductor. En este recipiente se coloca un electrodo *E*. Otro electrodo (de calomel: *CE*) está en contacto con el mismo líquido *B*. Este líquido, pues, contiene un electrodo de vidrio y un electrodo normal. Los autores citados midieron entonces la F. E. M. del elemento de pila así constituido, en función de la composición del líquido *B*, pudiendo así calcular el gradiente de la caída de potencial hacia el electrodo de vidrio. Por otra parte Kruyt en sus investigaciones sobre los potenciales de derrame (écoulement), midió también los potenciales en el contacto vidrio-agua o en el contacto vidrio-solución de electrolito. Powis, también, ha calculado estos potenciales ba-

sándose en las velocidades del movimiento electroendosmótico en las vecindades de una pared de vidrio. Ahora bien: mientras que las medidas de estos dos últimos autores han puesto en evidencia el gran efecto de la valencia del ión de signo opuesto, las medidas de Haber y Klemensiewicz demostraron que el potencial del electrodo de vidrio es completamente independiente de esta valencia. El electrodo de vidrio se comporta como el electrodo de hidrógeno; y, por consiguiente la variación de su potencial está dada por la bien conocida fórmula de Nernst y depende solamente de la concentración del ión hidrógeno en el líquido. Es por esto que, según Freundlich y Rona, debemos distinguir dos potenciales (diferencias de) en el contacto vidrio-líquido.

La figura 2: IV permite darse cuenta claramente de lo que sucede. Lo que Haber y Klemensiewicz han medido, es la diferencia de potencial total entre la pared y el líquido, es decir la diferencia entre los niveles ab y de designada por ϵ en la figura. En las experiencias de Kruyt y Powis, la diferencia de potenciales en cuestión es la diferencia entre la pared y el líquido que está en movimiento a lo largo de ella. Como, por otra parte, hay líquido adsorbido por esta pared el punto c representa el potencial de la pared; y, así, la diferencia de potenciales medida por medio de los fenómenos electrocapilares, representa sólo una fracción de la diferencia de potenciales total, fracción designada por ζ en la figura.

Por esta razón ϵ se llama diferencia de potencial transversal y ζ diferencia de potencial tangencial. ϵ es la diferencia que juega un rol importantísimo en las consideraciones que conducen al establecimiento de la fórmula de Nernst; mientras que ζ es la diferencia que hay que considerar en los fenómenos electroendosmóticos en lo que concierne al movimiento de un líquido con respecto a la pared. Se designará pues con los términos de potenciales termodinámicos y electrocinéticos a los representados por ϵ y ζ , respectivamente.

La figura 2: IV es de una importancia trascendental en química coloidal, dado que, como se sabe, la estabilidad de los coloides varía paralelamente con la caída de potencial que rige los fenómenos electrocapilares, es decir ζ . Los manuales de electroquímica nos dan los valores de ϵ , diferencias de poten-

ciales totales que no tienen para nada en cuenta la marcha de la curva de caída de potenciales en la doble capa y por consiguiente el valor de ϵ no nos da ninguna indicación útil en química coloidal. En cambio, debemos estudiar el valor de ζ .

Notaremos en seguida que la posición de c , que es determinante en lo que respecta al valor de ζ , depende, en primer lugar, de la forma de la curva de potencial bd y, en segundo lugar del espesor δ de la capa adherente.

Gouy ha tratado la cuestión de la forma de la curva de potencial y ha encontrado que ella depende de la concentración del electrolito y de la valencia de los iones de la solución. En el caso de ser agua pura el líquido, la atmósfera iónica se extiende muy lejos y la caída de potencial es muy suave. En otros términos, la curva bd está muy poco inclinada. Si se hace crecer la concentración del electrolito, se hace penetrar a la curva en el área punteada y se produce así un descenso en el valor de ζ (mientras que simultáneamente el valor de ϵ puede quedar absolutamente invariable). Por diferentes razones, la teoría de Gouy es, sin embargo, incompleta. Por ejemplo, mientras que la valencia de los iones se toma en cuenta, no se considera su adsorbabilidad, siendo esta última propiedad la que determina muchos fenómenos entre ellos los procesos electrocapilares y el fenómeno de la coagulación. Stern ha tratado de introducir este elemento en los cálculos; pero su teoría contiene demasiado hipótesis simplificadoras, a pesar de lo cual el resultado final es demasiado complicado para ser sometido a contralor experimental. Pero, con todo, los razonamientos de Gouy y Stern son de una importancia fundamental por las directivas generales que ellos contienen.

Se conocen muy pocas cosas en lo que se refiere al espesor de la capa adherente. Por ejemplo, no se sabe si su valor permanece constante cuando varían las condiciones experimentales como, por ejemplo, la concentración de electrolito. En las fórmulas de química coloidal se suele introducir δ con dos significados distintos, a pesar de lo cual, al final se suelen simplificar las fórmulas eliminando δ que como decimos tiene dos significados distintos que pueden conducir a un mismo valor numérico de δ ; pero que también puede conducir a valores diferentes. En el caso de la teoría de la doble capa difusa uno

de los significados de δ permanece (espesor de la capa de líquido absorbido) pero el otro prácticamente desaparece (distancia entre las caras de la doble capa). Por estas razones en el cálculo de ζ a partir de las velocidades cataforéticas entra un nuevo elemento de incertidumbre.

Hay que hacer notar que es necesario distinguir entre la «carga de las partículas» y el «potencial de la doble capa». Estas cantidades están ligadas entre sí por la fórmula de los condensadores. En el caso de la doble capa, según Helmholtz, la fórmula que vincula la carga y el potencial es sencilla, pues $\varepsilon = \zeta$; pero la introducción de la doble capa difusa plantea toda una serie de dificultades. Es perfectamente lógico y evidente que no se pueda hablar de simple proporcionalidad entre e (carga de una partícula) y ζ puesto que una parte de la carga no contribuye al establecimiento de la diferencia de potenciales ζ y por otro lado δ es variable. Se pueden tener muchos valores de ζ con el mismo valor de e . (carga de la partícula o de la pared sólida).

Abandonado el concepto de Helmholtz, de la doble capa eléctrica por ser inadecuado, parecería ser que todas las fórmulas y cálculos desarrollados en base a la carga de la partícula (y de los que están llenos los manuales de química coloidal) serían falsos y erróneos. La situación no es tan extrema, siempre que se tengan en cuenta las condiciones que están expresadas en la figura 2: IV. Supondremos que hay por unidad de superficie de partículas sólidas una carga $-e$. La atmósfera total de la doble capa difusa, si se la considera como un cilindro que tiene por sección transversal la unidad de superficie contendrá la carga $+e$. Esta última carga está dividida en dos partes: una e_{bc} colocada en el líquido que se adhiere estrechamente a la pared sólida y otra e_{cd} que se encuentra en la parte móvil del líquido. El potencial ζ es así debido a una doble capa que consiste en una carga negativa $-e + e_{bc}$ y en una carga positiva e_{cd} que son iguales en valor numérico. Si imaginamos que las cargas positivas de la parte móvil del líquido (ver figura 2, III) están concentradas en un mismo plano o superficie de electrogravitación el espesor de la doble capa que juega un rol efectivo en lo que respecta al valor de ζ está representado por la distancia entre este plano y el punto e .

Vuelve así ζ a ser la diferencia de potenciales de una doble capa; pero ésta no es la doble capa de la concepción de Helmholtz. Esta diferencia es fuente de una serie de importantes consecuencias. La carga activa de la doble capa no es más la carga total $-e$ sino solamente una parte de esta carga o sea $-(e - e_{bc})$. Se comprende entonces por qué la teoría de la floculación de Freundlich es, en general, inexacta. En efecto, esta teoría se basa en la idea de que la carga por unidad de superficie de partículas (e_0 que da lugar a un potencial transversal ϵ_0 y a un potencial tangencial ζ_0) debe ser disminuída por una cierta carga de signo opuesto, proveniente de una can-

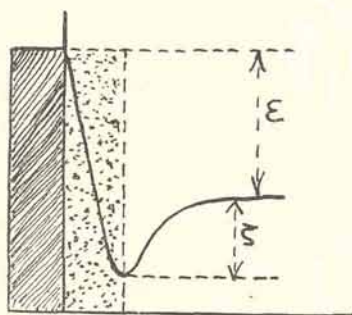


Fig. 4.

tividad equivalente de iones de carga contraria hasta alcanzar los valores críticos de floculación e_{cr} ; ϵ_{cr} ; ζ_{cr} . La relación entre ϵ y ϵ_0 es simple; pero no así la que vincula e y ζ . Ahora bien, esta última cantidad es la que rige la estabilidad de los coloides. Hay pues un potencial crítico ζ_{cr} que, para diferentes electrolitos no está ligado a una carga eléctrica determinada, pues la forma de la curva de potenciales y el espesor de la capa adherente pueden variar de un electrolito a otro.

La regla de la equivalencia se aplica sólo en el caso de que la doble capa se aproxime al tipo de la de Helmholtz. El valor total de e determina entonces ζ que es ciertamente igual a ϵ .

En resumen, diremos que la carga de la partícula coloidal que interviene en las fórmulas no es la carga total e sino la carga $e - e_{bc}$. La partícula misma no debe ser considerada como limitada por su superficie sólida, sino por la del líquido

que está adherido a ella. Si queremos estudiar la estabilidad del coloide debemos considerar la doble capa formada en el líquido móvil y la diferencia de potenciales es entonces ζ , valor que gobierna todo.

La marcha de la curva de potencial no es siempre tan sencilla como la representada en la figura 2: IV puesto que el signo ζ puede ser invertido por electrolitos neutros. La figura 4 muestra un potencial que tiene signo contrario al de ϵ y demuestra esta posibilidad.

Elementos que constituyen la doble capa.— Es interesante averiguar cuáles son los iones que realmente intervienen en la constitución de la doble capa eléctrica. Hace unos veinte años se creía que una pared neutra en contacto con el agua, tomaba una carga negativa, porque ella adsorbía, con preferencia los iones hidroxilos del agua. Una pared hecha con materiales básicos (Al_2O_3 , por ejemplo) que adquiere una carga positiva, se decía que tenía afinidad por los iones hidrógeno del agua y en consecuencia se cargaba positivamente. Si la pared tenía un carácter ácido, la preferencia especial por los iones hidroxilo explicaba su carga negativa.

Freundlich y Elissafoff han sugerido en 1912 que la materia de la pared, siempre que se la pudiese considerar como ionógena, podría muy bien tomar parte en la formación de la doble capa. Lo importante es saber si esta hipótesis no puede generalizarse suponiendo que, en todos los casos, la doble capa está formada por iones que provienen de la materia de la pared. Esto es perfectamente posible en el caso de sustancias ionógenas tales como el vidrio (silicatos), los óxidos metálicos y otros cuerpos análogos. Es difícil admitir algo análogo en el caso de sustancias tales como la naftalina. Sin embargo, las ideas de Langmuir y Harkins según las cuales las dobles ligaduras del núcleo bencénico, son asiento de fenómenos electrocapilares, permitirían zanjar la dificultad.

Es extremadamente difícil la determinación directa de los constituyentes de la doble capa; pero hay muchas indicaciones que permiten hacerse una idea al respecto.

Antes de describir las experiencias haremos dos consideraciones: Primeramente, se podría considerar que la doble capa

en los soles metálicos es sencillamente la considerada por Nernst en su teoría osmótica de la tensión de disolución. La doble capa estaría entonces formada por los iones metálicos que pasan a la solución. Si un gradiente de potenciales se produjese de esta manera, la serie de fuerzas electromotrices debería desempeñar un papel importante en la determinación del orden de producción de los fenómenos electrocapilares, lo que no es cierto. Por otra parte, las soluciones coloidales de metales nobles, tales como el oro y el platino, deberían estar cargadas positivamente, mientras que sabemos que sus soles son negativos. Es fácil por otra parte, reunir argumentos para demostrar que la doble capa de una partícula coloidal de plata no está formada exclusivamente por iones plata emitidos por el metal dentro de la solución. Es cierto que los iones hidroxilo favorecen la formación de soles negativos; pero el amoníaco perjudica la formación de sol de plata. Como el óxido de plata es soluble en el amoníaco, inmediatamente a uno se le ocurre que el óxido de plata (o algún otro complejo de plata) juega un rol en la formación de la doble capa del sol de plata. Más adelante volveremos sobre el asunto.

También la medida del gradiente de potencial resultante de una tensión de disolución, podría servir para medir ϵ ; pero no ζ .

Para los cuerpos no conductores de electricidad podríamos concebir un mecanismo especial para engendrar la carga eléctrica de las partículas. Coehn, por ejemplo, ha hecho notar que los no conductores de la electricidad puestos en contacto uno con el otro se ponen desde el punto de vista eléctrico en condiciones tales que el cuerpo de constante dieléctrica más elevada se carga positivamente, con respecto al que tiene la constante más baja. Esta regla, sin embargo, es de poca importancia en química coloidal, pues no existen relaciones estrechas entre los fenómenos de floculación y las variaciones de la constante dieléctrica. Es conocido que el agua tiene una constante dieléctrica excesivamente grande. Los cuerpos de constante dieléctrica más baja que la del agua (prácticamente todos) deberían cargarse negativamente en contacto con el agua. Todos los soles deberían estar pues, negativamente cargados, lo que no es cierto. Por otro lado el efecto de los elec-

trolitos sobre el valor de la constante dieléctrica del agua y sobre los fenómenos electrocapilares y la floculación no permiten considerar esta constante como algo importante en coloid-química. Agreguemos que la regla de Cochu no se aplica a los potenciales tangenciales, sino solamente a los transversales.

El sol de óxido de estaño.— Mucha luz ha arrojado sobre la constitución de la doble capa el estudio del sol de óxido de estaño realizado en los laboratorios de Zsigmondy.

Si se vierte Sn Cl_4 en agua, se forma un precipitado gelatinoso que se deposita lentamente. El HCl que se forma simultáneamente se elimina por decantaciones sucesivas del líquido sobrestante. El SnO_2 así purificado se puede llevar al estado de solución coloidal añadiendo sea una base o un ácido. La adición de KOH da un sol negativo, mientras que la adición de HCl produce un sol positivo.

Si nos basamos sobre las antiguas ideas al respecto, diremos que la partícula adsorbe preferentemente, sean los iones H o los OH y se constituye un revestimiento de dos capas y de ahí mismo saca la partícula su carga.

No expondremos aquí las interesantes experiencias de Mecklenburg relativas a la influencia del tratamiento preliminar del precipitado sobre las propiedades del sol resultante. Nos limitaremos a describir las investigaciones de Heinz y Franz sobre el valor de floculación del SnO_2 negativamente cargado cuando ha sido peptizado por un álcali.

Un cierto número de soles fueron preparados con valores de la relación SnO_2 a KOH diferentes. A la cabeza de la tabla I figuran los valores de estas relaciones con la letra *N*. (En moles). Para cada una de las sales mencionadas en la primera fila figuran los valores de floculación correspondientes.

Si consideramos estos valores, vemos que los cationes monovalentes que dan aproximadamente los mismos valores, forman un grupo, mientras que todas las otras sales, dan otro valor que es prácticamente igual para todas y forman otro grupo. Esta circunstancia es tanto más notable cuanto que el segundo grupo contiene ciertos iones monovalentes, tales como H y Ag , iones divalentes: Ba y Ca y el ión trivalente Al . Esperaría-

mos encontrar valores de floculación mucho más pequeños para estos iones que para los monovalentes y sería difícil explicar este fenómeno con las ideas antiguas referentes a la constitución de la doble capa. Otra circunstancia notable es que los valores de floculación de las sales del segundo grupo son prácticamente iguales a las cantidades de KOH presentes en cada sol y que figuran en la última línea de la tabla I. Esto conduce a la idea de que todos los iones del segundo grupo dan un valor de floculación exactamente igual a la cantidad de álcali empleada en la peptización.

TABLA I

Valores de floculación de los soles de óxido de estaño en miliequivalentes para 10 centímetros cúbicos

N	2	10	25	50	100
NaCl	0,8	1,7	0,34	0,26	0,14
NaNO ₃	1,9	1,5	0,30	0,28	0,14
Na ₂ SO ₄	1,8	1,7	0,33	0,28	0,14
NaH (Citrato de) . . .	2,3	2,0	0,40	0,52	0,50
HCl	0,33	0,07	0,025	0,0135	0,007
CaCl ₂	0,33	0,075	0,022	0,0135	0,007
BaCl ₂	0,35	0,065	0,022	0,0130	0,007
AlCl ₃	0,33	0,07	0,025	0,0135	0,007
AgNO ₃	0,—	—	0,025	0,0180	0,009
Alcali en 10 cc . . .	0,333	0,065	0,025	0,013	0,0064

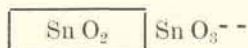
Partiendo de estos resultados, Zsigmondy ha deducido una conclusión muy aceptable, con respecto a la constitución de la doble capa de la partícula de SnO₂. Supone que la peptización no tiene lugar por la simple adsorción de iones OH, sino que el KOH agregado reacciona químicamente con las molé-

culas exteriores de la partícula de SnO_2 y se llega a algo como lo representado en la figura 1. La hipótesis de Zsigmondy consiste, pues, en suponer que los estannatos formados en la superficie de la partícula producen los iones de la doble capa. Si consideramos, por otra parte, que los iones de la parte superior de la tabla I dan estannatos solubles y los de la parte inferior de la misma estannatos insolubles, comprendemos porqué una partícula es precipitada cuando el estannato de potasio que forma la doble capa se cambia en estannato insoluble. (En el caso del HCl es el ácido estánnico insoluble en agua el que precipita).

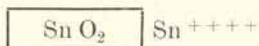
La idea de que el revestimiento interior de la doble capa está formado por iones SnO_3 en vez de iones OH está apoyada por las experiencias descriptas. Por otra parte, esto demuestra que el fenómeno de la floculación no tiene lugar por el simple hecho de neutralizar las cargas. Sin embargo, no hay que rechazar en absoluto la idea de la neutralización de cargas, porque ambos mecanismos pueden funcionar para producir el efecto observado. En efecto, aun para el caso del óxido de estaño, la formación de una substancia insoluble en la doble capa es una hipótesis aceptable solamente para los electrolitos de la parte inferior de la Tabla I, mientras que para los de la parte superior de la misma tabla, queda la explicación de la neutralización de cargas previa adsorción de iones de carga contraria.

Casos análogos. — En el párrafo anterior hemos visto que en la doble capa del sol de óxido de estaño interviene un constituyente cuya composición está en estrecha dependencia con la composición de la materia de la partícula. Los estannatos están polarmente orientados y están adheridos a la pared de la partícula. En cierto modo, se comportan de acuerdo a la teoría de Langmuir y Harkins, que supone que las moléculas en las superficies de contacto forman una transición entre las dos fases que separan. Los estannatos dirigen sus aniones («ácido estánnico») hacia el óxido de estaño. Si la peptización tiene lugar por medio del ácido clorhídrico, la doble capa está probablemente formada por SnCl_4 que dirige entonces su catión hacia la partícula (entonces negativamente cargada) de

óxido de estaño. Zsigmondy ha propuesto un método simple e ingenioso de representar la constitución de la doble capa; escribe la composición de la partícula en el interior de un rectángulo y agrega el ión que forma el revestimiento interior de la doble capa. Obtenemos así para el sol negativo de óxido de estaño la siguiente representación:



y para el mismo sol positivo la siguiente:



Esta localización especial de moléculas cuya constitución está en relación con la de la materia que constituye la partícula coloidal es muy frecuente en química coloidal. Marck ha encontrado que el sol de MnO_2 puede ser precipitado por sales de potasio con cualquier anión menos por el MnO_4K que es incapaz de precipitar el sol en cuestión aún en concentraciones muy grandes. Evidentemente el ión MnO_4 que es pariente, por su constitución, con el MnO_2 tiene un efecto de carga tan pronunciado que el ión K no puede llegar a contrabalancear su influencia.

El sol positivo de hidrato férrico se prepara comúnmente por hidrólisis del FeCl_3 y eliminación siguiente por diálisis del HCl formado. Sin embargo, es absolutamente imposible llegar a eliminar completamente el ión Cl. Esto hace plausible la idea de que la doble capa no se forme por adsorción de iones H en la cara interna y de iones OH en la cara externa, sino que el ión Cl tenga algo que ver en el asunto.

Numerosas investigaciones concernientes a la floculación del sol de óxido férrico, han demostrado que todos los aniones de valencia igual o superior a 2 y los iones OH dan todos prácticamente el mismo valor de floculación, como lo muestran los valores consignados en la Tabla II. Los aniones monovalentes, por otra parte, tienen un valor de floculación mucho más grande. Este resultado está perfectamente de acuerdo con lo que hemos dicho para el sol de óxido de estaño tanto más

cuando la cantidad de Cl presente en la solución coloidal antes del agregado de electrolitos flocculantes es prácticamente igual al valor de flocculación de los iones polivalentes. Esto demostraría que el Cl actúa de peptizante. Es lógico entonces suponer que la doble capa esté constituida por la yuxtaposición de Cl y cloruro básico de hierro. Zsigmondy ha propuesto la siguiente representación que es muy aceptable:



Considera, pues $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ como el electrolito constituyente de la doble capa.

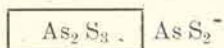
TABLA II

Valores de flocculación del sol de óxido férrico en miliequivalentes por litro

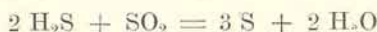
Electrolito	γ	Electrolito	γ
KNO_3	188	SO_4	1,7
OH	1,61	PO_4	1,9
Citrato	1,65	$\text{Fe}(\text{CH}_3)_6$	1,3
CrO_4	1,52	Tenor en Cl del sol	1,66
CO_3	1,70		

Nos vemos conducidos pues a preguntarnos si nuestra concepción primitiva sobre la naturaleza de la doble capa, principalmente en lo que se refiere al sol de As_2S_3 es exacta. En efecto según nuestra concepción primitiva teníamos que admitir como peptizante al H_2S . Ahora bien, parece que no es el H_2S la materia que constituye la doble capa, porque si fuese así el ión H sería preferentemente adsorbido y no es así. Muy probablemente se trata aquí también de un caso de transición gradual entre la partícula y el medio dispersivo. Es pues posible que el cuerpo constitutivo de la doble capa sea

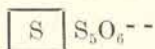
el ácido sulfoarsenioso: HAsS_2 ; de tal modo que la partícula tendría la siguiente estructura:



Del mismo modo el sol de S obtenido por la reacción:

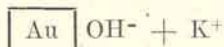


está peptizado por un ácido sulfurado especial que da los iones para la doble capa. Si la reacción escrita tiene lugar, se forma simultáneamente ácido pentatiónico, que constituye probablemente la doble capa de tal manera que la partícula tendría la constitución:

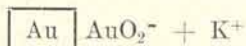


Las experiencias de Freundlich y Scholz han establecido la posibilidad de esta concepción.

En estos últimos años ha habido grandes discusiones acerca de la constitución de la doble capa del sol de oro. Zsigmondy en 1925, consideraba todavía que su formación era debida a la adsorción preferencial de los iones OH^- que constituirían la capa interna, mientras que los iones H^+ constituirían la capa externa (o los iones alcalinos). La constitución sería pues:

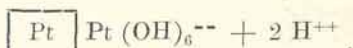


Pauli y Fuehs por medio de profundas investigaciones han tratado de probar que la doble capa es debida a auratos, de modo que el sol de oro tendría esta constitución:

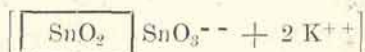


u otra análoga. Esta fórmula es más probable, no solamente por lo demostrado por estas experiencias, sino también por analogía con los casos citados más arriba; es decir aquéllos en los cuales se ha demostrado un parentesco de constitución entre la

materia de la partícula coloidal y el cuerpo que constituye la doble capa. Van der Willigen ha hecho más aceptable esta idea de la transición, admitiendo la formación de una delgada capa de Au_2O_3 separando el oro masivo de la partícula de la capa de aurato. En el caso del sol de Pt, Pennycuik llega a la conclusión de que la constitución de dicho sol es:



En estrecha relación con las discusiones precedentes, hacemos notar que hay que fijar bien lo que se entiende ahora por «micela». Esta palabra debe su origen a Nägeli quien la empleó para designar lo que en química coloidal corresponde al concepto de molécula en solución verdadera. En la hora actual y con los adelantos introducidos, estamos en condiciones de fijar mucho más precisamente lo que se entiende por micela y, diremos que es el conjunto de la partícula y su doble capa. Así la micela del sol de SnO_2 estaría definida por la fórmula:



Duclaux emplea la palabra «gránulo» para designar la partícula sin su revestimiento.

Generalización de estas concepciones. — La idea de que la doble capa no esté solamente formada por sustancias extrañas a la partícula misma, sino que ella deriva parcialmente de la misma materia de la partícula ha permitido comprender muchos fenómenos. Las investigaciones de Debye y Scherrer han demostrado que muchos sistemas coloidales contienen partículas cristalinas en dispersión. La obra de Von Laue y de Bragg nos ha dado una idea de la estructura espacial de una red cristalina. Si extendemos esta concepción a las partículas coloidales cristalinas, comprenderemos entonces claramente la génesis de la doble capa eléctrica. Hemos elegido como ejemplo un sol de halogenuro de plata que se obtiene como sigue:

Si se mezclan soluciones de $AgNO_3$ y KBr en proporciones estequiométricas no se forma un sol, sino precipita el $AgBr$. Pero si hay un exceso de $AgNO_3$ obtendremos un sol de $AgBr$

cargado positivamente. Si en cambio es el KBr el que está en exceso el sol formado está cargado negativamente. Si seguimos el método de representación aceptado hasta aquí tendríamos:



La figura 5 nos enseña el aspecto de una sección transversal de la red del AgBr. Los átomos de Ag están representados por: ● los de Br por: ○. Se ve que el átomo de Ag está rodeado de 6 átomos de Br, siempre que se trate de un átomo de Ag colocado en el centro de la red (cuatro de los átomos de Br

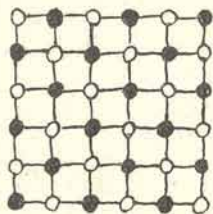


Fig. 5.

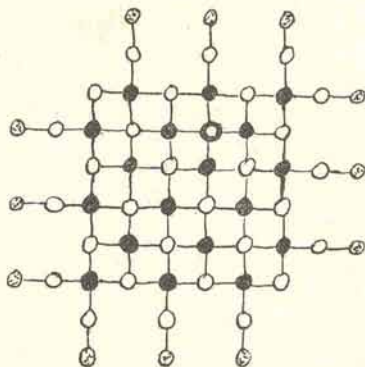


Fig. 6.

se ven en la figura, los otros dos están colocados uno delante y otro detrás). La afinidad de los átomos de plata está saturada, pues, si dicho átomo está rodeado simétricamente por 6 átomos de Br. Esto se cumple para los átomos colocados en el interior de la red, pero un átomo de Ag situado en la superficie de la partícula no está rodeado por 6 átomos de Br sino por un número menor. Por lo tanto para saturar completamente la afinidad de un átomo de Ag en estas condiciones se necesitan más átomos de Br. Es evidente que si una partícula de AgBr se coloca en un líquido que contenga KBr y por consiguiente iones Br libres, dicha partícula se anexionará los iones Br que le faltan para que cada átomo de Ag de su superficie

quede rodeado por 6 átomos de Br (fig. 6). Pero cada átomo de Br de la solución está unido a un átomo de K y al venir a rodear al átomo de Ag arrastrará consigo el átomo de K. Esto sucede en todos los puntos de la partícula donde se deba completar el número 7 de átomos de Br y tendremos así formada la doble capa por iones Br y K. En la figura 6 \ominus representa los iones K (fig. 5 y 6).

En el caso de ser el AgNO_3 el que está en exceso, se podrá razonar en forma análoga. Un átomo de Br está rodeado entonces de 6 átomos de Ag menos en el caso de estar en la superficie de la partícula cristalina. Se formará entonces una doble capa constituida por iones Ag y NO_3 . Estos últimos estarían dirigidos hacia el líquido, mientras que los iones Ag estarían dirigidos hacia la partícula y ésta estaría cargada positivamente.

Podemos hablar aquí naturalmente de adsorción selectiva, puesto que las fuerzas causantes de ésta son las mismas que las que entran en juego en la formación de las redes cristalinas.

La teoría de la doble capa de contacto de las partículas cristalinas ha sido desarrollada primeramente por Mukherjee. Fué también estudiada independientemente por Fajans. Se han llegado por ella a realizar diversas investigaciones relativas a las condiciones realizadas en la superficie de las partículas, especialmente en lo que concierne a la densidad y distribución de los iones adsorbidos por esta superficie. Kruyt y Van der Willigen llegaron a demostrar que las fuerzas de la red desempeñan un importante papel en la formación de la capa superficial. En lugar de añadir el AgI un ligero exceso de iones I, estos autores se han servido de otros iones y han encontrado que sólo pueden producir peptización los iones de sales isomorfas, es decir sales que pueden dar el mismo enrejado cristalino con AgI.

Peptización.— Se puede concebir más claramente todavía la naturaleza de la doble capa estudiando el fenómeno de la peptización. Sabemos que una substancia puede ser llevada al estado de solución coloidal, por adición de un electrólito capaz de llevar el valor del potencial de contacto arriba de un cierto valor llamado potencial crítico. Por ejemplo, se obtiene

un sol de HgS precipitando HgCl₂ con H₂S después eliminando por decantación el HCl formado y finalmente peptizando el precipitado con H₂S que se hace pasar a través del líquido. El efecto de carga del H₂S es sin duda suficiente para vencer las fuerzas de cohesión débil entre las partículas que forman el precipitado. Como lo ha demostrado Van der Willigen el potencial de este sol y su estabilidad pueden ser aumentados por adición de [Fe(CN)₆] K₄ lo que no nos sorprenderá dada la potencia de carga fuertemente negativa del ión tetravalente ferrocianico. Se podría esperar que el [Fe(CN)₆] K₄ pudiese peptizar al precipitado lavado de HgS; pero no lo hace. Este cuerpo puede aumentar el potencial de la doble capa, una vez formada ésta; pero es absolutamente incapaz de formarla. La razón es la falta de afinidad química entre el [Fe(CN)₆] K₄ y el HgS y sin afinidad química no puede haber isomorfismo. Por el contrario el H₂S tiene el ión S común con el HgS y tiende siempre a la formación de sulfoácidos; este cuerpo puede, pues, formar la doble capa. Estas experiencias, prueban claramente la relación química existente entre la partícula coloidal y su doble capa.

Electrovalencia de la doble capa.—Nuestros conocimientos sobre la estructura de la doble capa han progresado mucho gracias a los trabajos de Varga y Wintgen y de los colaboradores del laboratorio de Zsigmondy. Estas experiencias constituyen una generalización importante de las antiguas investigaciones de Duclaux.

Se comienza por determinar la conductibilidad específica k_s del sol y la líquida intermicelar k_i . Se separa en seguida el líquido intermicelar por el método de la ultrafiltración. La diferencia entre k_s y k_i representa la conductividad específica de las partículas; k_m . Se tiene:

$$k_m = k_s - k_i \quad [1]$$

Se efectuó la determinación de estos valores sobre el sol de óxido de estaño y sobre otros soles. También se midió la velocidad cataforética.

La conductibilidad es debida en parte a las partículas carga-

das y en parte a los iones que forman los revestimientos de la doble capa. Supondremos que la ley de Kohlrausch, del transporte independiente de iones, se verifica. La conductibilidad equivalente del sistema coloidal será:

$$\lambda = u + v \quad [2]$$

en la cual u es la velocidad del ión K y v la de la partícula tal como la da la medida de la velocidad cataforética.

Por otra parte:

$$k_m = n \lambda \quad [3]$$

En esta fórmula n es la concentración equivalente de las partículas coloidales del sol; en otros términos es el peso total de partículas contenidas en una unidad de volumen dividido por el peso de una partícula y multiplicada por el número de cargas que lleva una partícula.

Wintgen calcula luego lo que llama «agregación equivalente» de las partículas coloidales o sea el número de moléculas de SnO_2 transportados por carga elemental. (Es decir el número de moles de SnO_2 transportados por 96.500 coulombios).

Combinando ecuaciones anteriores se tiene:

$$A = C_{\text{SnO}_2} \times \frac{\lambda}{k_m}$$

donde C_{SnO_2} es la concentración molecular, es decir el número de moles de SnO_2 contenidos en un litro. Si representamos

la relación $\frac{\text{SnO}_2}{2 \text{ KOH}}$ por N tendremos A moléculas de SnO_2 acompañadas por $\frac{2A}{N}$ moléculas de KOH (Llamaremos B a este número).

Por medidas de conductibilidad eléctrica y de velocidad cataforética, Wintgen determina para soles con diversos valores de N , el factor A que figura en la segunda columna de la tabla III.

Vamos ahora a determinar la cantidad de coloide transportada por la corriente hacia el ánodo.

TABLA III

$\frac{\text{SnO}_2}{N = 2\text{KOH}}$	A a partir de la conductibilidad	A a partir de los números de transporte	Estructura de la micela.
1	1	1	Solución verdadera
25	65	65	$\boxed{65 \text{ SnO}_2 + \text{K}_2\text{O}} \text{ SnO}_3\text{H}^-]_{n_1} + n_1\text{K}^+$
50	160	180	$\boxed{170 \text{ SnO}_2 + 3 \text{ K}_2\text{O}} \text{ SnO}_3\text{H}^-]_{n_2} + n_2\text{K}^+$
100	600	592	$\boxed{600 \text{ SnO}_2 + 5,5 \text{ K}_2\text{O}} \text{ SnO}_3\text{H}^-]_{n_3} + n_3\text{K}^+$
200	—	1865	$\boxed{1800 \text{ SnO}_2 + 9 \text{ K}_2\text{O}} \text{ SnO}_3\text{H}^-]_{n_4} + n_4\text{K}^+$

Recordaremos en pocas palabras el mecanismo del transporte por la corriente de una partícula coloidal. La figura 1 nos da una representación esquemática y la figura 7 una aplicación al caso del SnO_2 . Vemos ahí que la micela cargada por el ión SnO_2 se desplaza hacia la izquierda, mientras que el ión potasio se dirige a la derecha. Para restablecer la neutralidad, el KOH disuelto actúa de tal forma que dos iones K neutralizan el

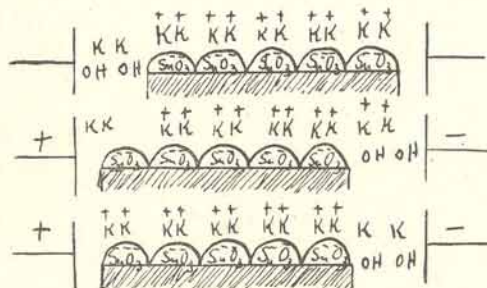


Fig. 7.

ión SnO_2 ; mientras que dos iones OH neutralizan los iones K transportados hacia la derecha. Así, se ha transportado hacia el cátodo una cantidad de KOH electroequivalente a la de las micelas transportadas hacia el ánodo.

Varga, Wintgen y sus colaboradores han realizado sus medidas con un aparato parecido al usado por Hittorf para medir los números de transporte.

Si C coulombios atraviesan el sol, esta cantidad es transportada, en parte por los iones del medio de dispersión y en parte por las micelas (de cond. espe, $k_m = k_s - k_i$) según lo ha expresado la ecuación [1]. Por lo tanto para transportar estas últimas hay que gastar $C \frac{k_m}{k_s}$ coulombios. Si se encuentra que β moles de SnO_2 han sido transportadas, se puede encontrar el valor de agregación equivalente mediante la fórmula:

$$A = \beta \frac{96.500}{C \frac{k_m}{k_s}}$$

Las cifras así obtenidas son las de la tercera columna de la Tabla III. El acuerdo con las de la segunda columna, es excelente si se tiene en cuenta las grandes dificultades que se presentan en la medida de los números de transporte.

El factor B del cual hemos hablado antes da la cantidad total de álcali adsorbido. Para cada equivalente de carga, un ión K pasa al revestimiento exterior de la doble capa; por lo tanto la diferencia es la cantidad de K que se encuentra en la micela sin participar en la formación de la doble capa. Este número está indicado en la última columna de la Tabla III que da la estructura de las micelas. El factor n es desconocido. Si conociésemos las dimensiones de las partículas de SnO_2 se podría calcular n . Aunque hay métodos para determinar el tamaño de las partículas ninguno es aplicable al caso del sol de SnO_2 .

A pesar de esto, las investigaciones precedentes han sido muy útiles para el avance de los conocimientos relativos a la estructura de las micelas y a la constitución íntima de la doble capa.

Es interesante hacer notar, que no todas las moléculas de K_2SnO_3 toman parte en la formación de la doble capa. Las investigaciones de Varga y Wintgen han demostrado que para un sol con $N = 50$ sólo el 15 % de las moléculas de estannato de potasio presente están en la doble capa. El 85 % restante se encuentra en otro lado. Se puede suponer sin temor de equivocarse que éste es un fenómeno general (se ha demostrado para soles de Fe_2O_3 y de Cr_2O_3).

Y esto es lógico, pues hemos visto que sólo una parte de la doble capa está afectada por la cataforesis. El resto puede pertenecer a la partícula o mejor quizá a la micela.

Centro Estudiantes del Doctorado en Química

COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1932-33

<i>Presidente:</i>	ERNESTO TÜRK
<i>Vice-Presidente:</i>	PEDRO DOMINGO
<i>Secretario:</i>	MIGUEL M. ONETO
<i>Pro-Secretario:</i>	MAURICIO BÜHLER
<i>Tesorero:</i>	PEDRO A. LAND
<i>Pro-Tesorero:</i>	PEDRO CATTÁNEO

DELEGADOS

5º año:	HÉCTOR CANALI
4º »	PEDRO CATTÁNEO
3º »	MAURICIO BÜHLER
2º »	EMILIO DE CECCO
1º »	JOSÉ BIANCHI

PRESIDENTES DE SUB-COMISIONES

<i>Cultura:</i>	CARLOS E. PRELAT
<i>Apuntes:</i>	GUILLERMO REY KELLY
<i>Fiestas:</i>	IDA GVRITZMAN
<i>Dir. del Boletín:</i>	RICARDO MASTROPAOLO
<i>Deportes:</i>	JUAN D'ALELIO