

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: CARLOS E. PRELAT • *Administrador:* PABLO A. MUÑOA

En este número:

ANGLI: *Purificación de aguas para su utilización en calderas.*

— *Energía de activación y constante de acción.*

— *Coloides de una naturaleza especial.*

Para números próximos:

RUIZ: *La teoría electrónica en la Química Orgánica.*

ABELEDO: *Introducción al análisis electrométrico (Conclusión).*

ANGLI: *Purificación de aguas para su utilización en calderas (Continuación).*

LABRIOLA: *Radicales libres.*

— *Teoría de la llamada Capacidad Afinitaria o de Valencia.*

RECODER: *Teoría de los complejos (II Parte).*

DE LA DIRECCION

En el número anterior prometimos hacer cuanto estaba a nuestro alcance para regularizar la publicación de CHEMIA. Y lo hemos hecho. Pero, a pesar de ésto, el presente número sale con cierto atraso. Las causas son las mismas que las que han motivado el atraso en la aparición de los números anteriores. Sin embargo, observando la lista de los artículos con los cuales contamos para números próximos, una sensación de optimismo nos invade, y sobre todo teniendo en cuenta que hay prometidos algunos trabajos más. Confiamos en que el próximo número aparezca casi inmediatamente.

Debemos dejar constancia, pues es algo realmente extraordinario, de la decidida y franca colaboración que hemos recibido y seguimos recibiendo de los compañeros de la C. D. en cuanto se refiere a las actividades concernientes a esta Revista. Los avisos de casas comerciales que aparecen en este número se deben a la antedicha colaboración, así como se deben también a ella muchos de los artículos que serán publicados y dos de los que se publican en este número.

Al darles a esos compañeros las gracias por tan valiosa ayuda, prometemos que si seguimos contando con ella, CHEMIA aparecerá regularmente como son las aspiraciones y los deseos de todos nosotros.

Dr. Jerónimo Angli

PURIFICACION DE AGUAS PARA SU UTILIZACION EN CALDERAS

Son bien conocidos los peligros y perjuicios que comporta el uso, en la alimentación de calderas, de aguas que por las características de sus componentes, pueden ser causa originaria de accidentes graves o simplemente de entorpecimientos en el funcionamiento de los productores de vapor. El uso de tales aguas se traduce en la práctica por la formación de *incrustaciones* y por la *abolladura* o *corrosión* de los elementos metálicos de las calderas.

Incrustaciones. — Son llamadas también « piedras de calderas » y su formación obedece a las siguientes causas:

a) Mecánicas, como la precipitación de óxidos de hierro y aluminio y de anhídrido silíceo, o la floculación de sustancias en suspensión o dispersiones coloidales, como en el caso de la arcilla.

b) Por la descomposición de sales con formación, por una parte, de gases, y por la otra, de nuevos compuestos de solubilidad menor o casi nula, que precipitan, como en el caso de los bicarbonatos de calcio y magnesio.

c) Por disminución del índice de solubilidad de ciertas sales disueltas, originada por la concentración que el agua sufre en la caldera; y por reacciones y dobles descomposiciones de otros compuestos, favorecidos por la elevación de la temperatura y la presión a que se hallan sometidos, como en el caso de los carbonatos de calcio y magnesio, sulfato de calcio e hidrato de magnesio.

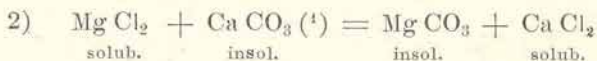
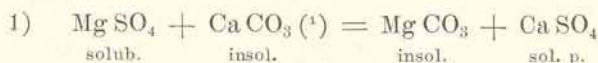
Corrosiones. — Son producidas por la misma causa anotada para las incrustaciones en *b*), pues el anhídrido carbónico de la descomposición de los bicarbonatos, en presencia del agua y del oxígeno del aire; ataca las partes metálicas, solubilizándolas. Por otra parte, las aguas que contienen cloruro de magnesio pueden, a la presión y temperatura de trabajo, hidrolizarse dando ácido clorhídrico libre, cuyo poder corrosivo es bien conocido.

Abolladuras. — Su producción obedece a causas diversas, pero por lo general sólo se observan con el uso de aguas muy alcalinas y en esos casos se constata la formación de hidrato de sodio, ya sea en el agua concentrada, ya en los depósitos (no incrustaciones) que forman también en las calderas. También tienen su origen en fenómenos de sobrecalentamiento, debidos a concentración del agua y cristalización o precipitación de sales.

* * *

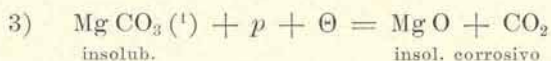
En un agua, para su utilización para la producción de vapor, deben considerarse sus características de dureza: la temperatura, dada por los bicarbonatos de calcio y magnesio que se hallen presentes, y la permanente, debida a los sulfatos, cloruros y nitratos de calcio y magnesio que se encuentren disueltos. En consecuencia, podrán en la práctica presentarse dos casos bien distintos:

A) *Aguas con dureza permanente elevada y gran cantidad de sales de calcio y magnesio.* En este caso, las sales de magnesio solubles, en presencia de las sales de calcio insolubles, en virtud de la presión y temperatura a que se encuentran sometidas, se convierten en sales de magnesio insolubles y sales de calcio solubles:

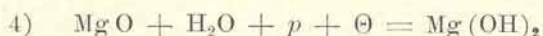


(1) Provenientes de la descomposición de los bicarbonatos de calcio y de magnesio, respectivamente.

A su vez, el carbonato de magnesio insoluble, puede descomponerse dando:

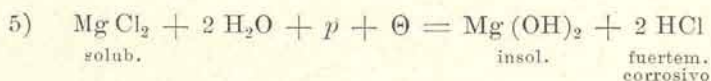


Y el óxido de magnesio, en presencia del agua, con presión y temperatura:

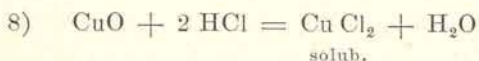
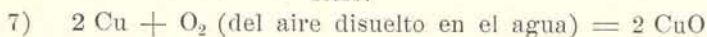
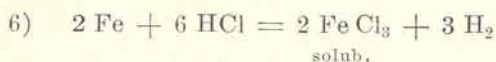


de manera que, la reacción 4) contribuirá a la formación de la incrustación, y la 3) a aumentar la cantidad de anhídrido carbónico libre, origen de las corrosiones.

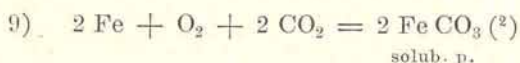
Por otra parte, el cloruro de magnesio presente en el agua (considerado en la reacción 2), como ya se ha expresado, puede hidrolizarse, favorecida la reacción por la presión y la temperatura presentes, dando:



siendo ello la causa de las corrosiones de las partes metálicas, por ejemplo:



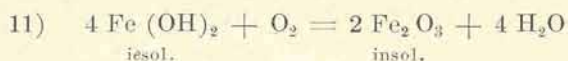
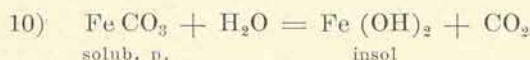
A su vez, el anhídrido carbónico originado en la reacción 3), en presencia del hierro y del oxígeno del aire disuelto en el agua, puede dar:



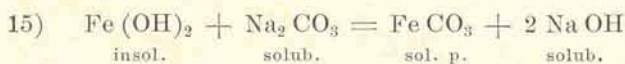
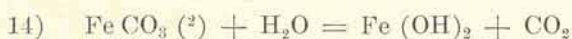
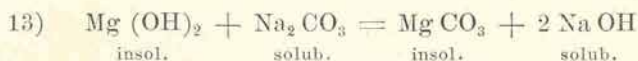
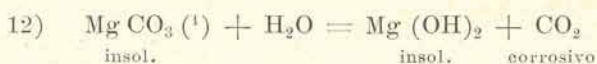
(1) Provenientes de la descomposición de los bicarbonatos de calcio y de magnesio, respectivamente.

(2) o también: 9 a) $2 \text{Fe} + \text{O}_2 + 4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe (CO}_3\text{H)}_2$
y luego 9 b) $\text{Fe (CO}_3\text{H)}_2 + \Theta = \text{Fe CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

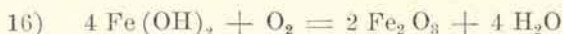
contribuyendo a la corrosión continuada del hierro y a la formación de incrustaciones, porque:



B) *Aguas alcalinas*, conteniendo carbonato de sodio, que producen ebullición tumultuosa y sobrecalentamientos en partes aisladas de las calderas, siendo ello la causa de la formación de abolladuras, además del peligro de la producción de agentes de corrosión y de incrustaciones, a causa de la presencia de carbonato de sodio. Muy posiblemente también a ello se debe la formación del hidrato de sodio que se encuentra en el análisis de algunas incrustaciones:



Y por fin:



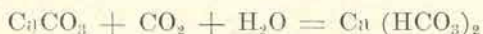
Además, el carbonato de magnesio regenerado en 13) actuará nuevamente según 12), y el hidrato de magnesio así formado, reaccionando con nuevas porciones de carbonato de sodio, según 13), daría más hidrato de sodio y carbonato de magnesio (generador de anhídrido carbónico), continuando así la acción corrosiva y el peligro de las abolladuras.

(1) Proveniente de la descomposición del bicarbonato de magnesio.

(2) Proveniente del ataque del hierro por el anhídrido carbónico.

Como resumen de lo anteriormente expuesto, damos a continuación una lista de las sales que pueden hallarse en el agua y de los principales trastornos que provocan:

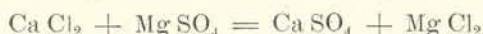
Carbonato de calcio: CaCO_3 (Tiza, Creta, Piedra caliza, Mármol, etc.).—Es prácticamente insoluble en agua, pero en presencia de CO_2 se transforma en bicarbonato soluble:



que precipita por el calor, produciendo elementos de incrustación y corrosión.

Sulfato de calcio: CaSO_4 (Yeso, Gypsa, Alabastro).—Uno de los más peligrosos elementos para la formación de incrustaciones. Soluble en agua en pequeña proporción, en condiciones normales, aumenta su solubilidad por la presencia de otras sales y disminuye por la concentración a fuerte temperatura y presión. Forma incrustaciones tenaces y duras.

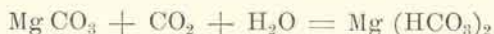
Cloruro de calcio: CaCl_2 .—No forma incrustaciones pero es peligroso en presencia de sulfato de magnesio, por la doble descomposición que puede originar, dando cloruro de magnesio, generador de ácido clorhídrico:



Nitrato de calcio: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.—Compuesto corrosivo. Puede también, en presencia de sulfato de sodio, formar yeso, incrustante:



Carbonato de magnesio: MgCO_3 .—Similar al carbonato de calcio, pero más fácilmente soluble en presencia de CO_2 , formando bicarbonato:



que también precipita por el calor, dando lugar a la formación de una incrustación térmicamente muy aislante y además resistente.

Sulfato de magnesio: $MgSO_4$ (Sal de Epsom). — Muy soluble en agua. No forma incrustaciones, excepto por la interacción con cloruro o carbonato de calcio:



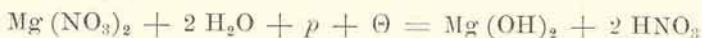
y éste, según 5), da lugar a corrosiones. También:



y el carbonato de magnesio, según 3) y 4) da agentes incrustantes y corrosivos.

Cloruro de magnesio: $MgCl_2$. — Muy soluble. Agente de corrosiones virulentas, por su propiedad de generar ácido clorhídrico, bajo ciertas condiciones.

Nitrato de magnesio: $Mg(NO_3)_2$. — La misma acción que el cloruro de magnesio, porque:



Carbonato de sodio: Na_2CO_3 (Soda, Ceniza de soda, Soda cristal, Soda Solvay, etc.). — Se encuentra en algunas aguas después de depuradas y muy raramente en aguas naturales. Un exceso de esta sal, causa espuma. A temperatura y presión forma hidrato de sodio, según 13) y 14), que causa corrosión en las piezas de cobre y bronce y provoca abolladuras.

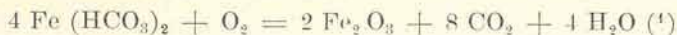
Sulfato de sodio: Na_2SO_4 . — Muy soluble. Se encuentra en muchas aguas y en las depuradas por el hidrato de sodio. No forma incrustaciones pero su presencia es objetable cuando se acumula en exceso.

Cloruro de sodio: NaCl (Sal de cocina). — Inofensivo en pequeñas cantidades y en ausencia de sales de magnesio. En gran concentración, peligroso porque cristaliza y consolida las incrustaciones. En presencia de sales de magnesio, a temperatura y presión, hay interreacción, siendo la causa de la aparición de pústulas en el metal.

Nitrato de sodio: NaNO₃. — A veces es abundante en el agua. No forma incrustaciones, pero puede ser corrosivo en presencia de sales de magnesio y en aguas que alimentan calderas de alta presión, debido a dobles descomposiciones.

Hidrato de sodio: NaOH (Soda cáustica). — Muy raro en aguas naturales. Puede originarse en algunos tratamientos purificadores. Su presencia en grandes diluciones no es ofensiva, pero debe evitarse la concentración.

Sales de hierro y aluminio. — Se encuentran en pequeñas cantidades en las aguas. El óxido de hierro de las incrustaciones se forma a expensas del bicarbonato ferroso soluble, que precipita por el calor o la aereación:



El hidrato de aluminio, se forma por la descomposición, por el calor y la temperatura, de ciertos silicatos coloidales y aún de arcillas en suspensión. Tanto el de hierro como el de aluminio son incrustantes. El sulfato de hierro, presente en algunas aguas, es muy corrosivo.

Anhidrido carbónico: CO₂ (Acido carbónico). — Presente en algunas aguas naturales o formado en interreacciones o por descomposición de materia orgánica. Acción corrosiva muy marcada.

Nitrógeno: N₂. — Presente en el aire disuelto en las aguas. Inerte e inofensivo.

Oxígeno: O₂. — Presente en el aire disuelto en las aguas. Agente de oxidación, que contribuye a las corrosiones y a la precipitación del óxido férrico.

(1) O también según 9 b), 10) u 11).

Hidrógeno sulfurado: H_2S (Acido sulfhídrico).— Se encuentra en algunas aguas cargadas de materia orgánica y en aguas minerales sulfurosas. Muy peligroso por su acción corrosiva sobre los metales, especialmente sobre el cobre y sus aleaciones.

* * *

Como se habrá podido observar en la lista precedente, el mayor peligro de un agua consiste en su contenido de sales de calcio y magnesio, sobre todo de estas últimas, no sólo por su acción individual sino también por las dobles descomposiciones a que pueden dar lugar en razón de la temperatura y presión a que se encuentran sometidas. Lógicamente, entonces, éste ha de ser el problema principal del estudio de un agua desde el punto de vista de su purificación para ser utilizada sin peligro en los generadores de vapor.

Hasta hace pocos años, y aún ahora en laboratorios y organizaciones que marchan a la zaga en cuestiones de evolución científica, se usaba casi exclusivamente el método hidrotimétrico de Boutron y Boudet, a base del empleo del « licor de jabón », método completamente inexacto y de resultados poco menos que nulos en cuanto se refiere a los problemas de la purificación industrial de las aguas y hasta como expresión técnica del valor de un agua de bebida.

Expondremos los métodos modernos y eficaces y luego todas sus aplicaciones a los distintos tipos de aguas que puedan presentarse en la práctica:

DETERMINACIÓN DEL CO_2 LIBRE

Método de Lunge-Bade

Al agua en análisis se adiciona 3 gotas de solución alcohólica al 2 % de fenoltaleína, en frío:

Se colorea en rojo.— Existen en disolución carbonatos neutros; por lo tanto, no habrá anhídrido carbónico libre.

El anhídrido carbónico *no se determina.*

No se colorea en rojo.—No hay carbonatos neutros. Puede haber sólo bicarbonatos o éstos y anhídrido carbónico libre. Este *se determina* entonces del siguiente modo: 100 cm³ de agua + 3 gotas sol. fenolftaleína + solución 0.1 N (N/10) de carbonato de sodio (Na₂CO₃) hasta coloración rosada persistente. El más suave tinte rosado persistente indica el final de la reacción. Cada cm³ de la solución 0.1 N de Na₂CO₃ gastado, corresponde a:

gramos 2.2 de CO₂ por 100.000 partes de agua.

DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD TOTAL O DUREZA TEMPORARIA — (A) — ANHÍDRIDO CARBÓNICO DE CARBONATOS Y BICARBONATOS.

Método de Warder

A 100 cm³ del agua en análisis, enfriada a 10°C o menos, se añaden 3 gotas de fenolftaleína, solución alcohólica al 2 %, y luego ácido clorhídrico 0.1 N (N/10) hasta que desaparezca la coloración rosada que se haya producido. Llamemos (*F*) a los cm³ de HCl 0.1 N usados. Enseguida se agregan 3 gotas de solución acuosa al 0.1 % de Metilorange (heliantina o anaranjado de metilo) y nuevamente HCl 0.1 N hasta viraje a coloración rojiza. Llamemos (*M*) los cm³ de HCl 0.1 N gastados en esta segunda titulación, y tendremos:

CO₂ de carbonatos en 100.000 partes agua = 3 F × 2.2.

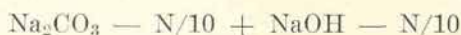
CO₂ de bicarbonatos en 100.000 partes agua = (M — F) = 4.4.

DETERMINACIÓN DE LA DUREZA TOTAL EN ÓXIDO DE CALCIO — (D) — DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL CaO Y DEL MgO.

Método de Pfeifer y Wartha

A 100 cm³ del agua en análisis, vertidos en un matraz de 150 cm³ + 3 gotas de metilorange, se agrega en frío, HCl 0.1 N hasta ligero tinte rojizo. Luego se añade 40 cm³ de una mezcla de partes iguales de hidrato de sodio normal décimo

(NaOH 0.1 N) y carbonato de sodio normal décimo ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.1 \text{ N}$); se hierve durante 5 minutos; se enfría; se lleva al volumen de 150 cm^3 con agua destilada, hervida y fría; se filtra por papel seco. A 100 cm^3 del filtrado se añaden 3 gotas de metilorange y luego $\text{HCl} - 0.1 \text{ N}$ hasta coloración rojiza débil. Los cm^3 de $\text{HCl} - 0.1 \text{ N}$ (calculados para el volumen de 150 cm^3 que equivalen a los 100 cm^3 del agua en examen) restados de los 40 cm^3 de la mezcla de



agregados al comienzo, nos dará una diferencia « n » que representará:

$n \times 2.8 =$ grados alemanes de dureza total por 100.000 partes agua.

$n \times 3.5 =$ grados ingleses de dureza total por 100.000 partes agua.

$n \times 5.0 =$ grados franceses de dureza total por 100.000 partes agua.

Esta diferencia en las cifras de los grados de dureza, alemanes, ingleses y franceses, se explica del siguiente modo:

Los alemanes calculan la equivalencia de las soluciones normales, en gramos de óxido de calcio (CaO):

$$\frac{\text{Ca O}}{2} = \frac{56}{2} = 28, \text{ para } 1 \text{ N (N/1) y } 2.8 \text{ para } 0.1 \text{ N (N/10)}$$

Los ingleses calculan la equivalencia, en « granos » de carbonato de calcio (CaCO_3) por « galón », o lo que es lo mismo, en gramos de CaCO_3 por 70.000 partes de agua, así:

$$\frac{\text{Ca CO}_3}{2} = \frac{100}{2} = 50, \text{ para } 1 \text{ N (N/1) y } 5.0 \text{ para } 0.1 \text{ N (N/10);}$$

y calculando para 70.000 en lugar de 100.000:

$$\frac{5 \times 40.000}{100.000} = 3.5.$$

Los franceses, calculan esa misma equivalencia de las soluciones normales, en gramos de carbonato de calcio (CaCO_3):

$$\frac{\text{Ca CO}_3}{2} = \frac{100}{2} = 50, \text{ para } 1 \text{ N (N/1) y } 5.0 \text{ para } 0.1 \text{ N (N/10).}$$

DETERMINACIÓN DEL ÓXIDO DE MAGNESIO (MgO) DEDUCIDO DEL MÉTODO DE PFEIFER Y WARTHA. — DUREZA DEL MAGNESIO.

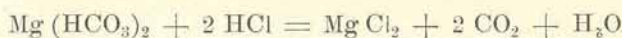
El método de Pfeifer y Wartha es muy exacto, si es bien ejecutado, y permite prescindir de la determinación individual del magnesio, en la siguiente forma: Se determina la cantidad de óxido de calcio (CaO) existente en el agua por un método corriente (p. ej., precipitación con oxalato de amonio y amoníaco; lavado con agua amoniacal enfriada; agujereado del filtro y pasaje del precipitado, por un chorro de piseta, a un Erlenmeyer de capacidad adecuada; tratamiento con ácido sulfúrico al 25 %, ayudado por calor; enfriado; titulación del ácido oxálico puesto en libertad por medio de una solución de permanganato de potasio 0.1 N y cálculo del óxido de calcio por 100.000 partes de agua). La cifra de óxido de calcio así obtenida, se divide por 2.8, transformándola de esta manera en equivalente de cm^3 0.1 N. Llamando (D) los cm^3 de 0.1 N, hallados por el método de Pfeifer y Wartha, calculados para 100.000 partes de agua, y (D_{ca}) a los cm^3 correspondientes al óxido de calcio determinado según se acaba de explicar, tendremos:

$$D - D_{ca} = D_{mg}$$

que representa el magnesio existente en 100.000 partes de agua, expresado en equivalentes de cm^3 0.1 N.

En lugar de determinar el calcio y restarlo de la cifra hallada, de calcio y magnesio, por el método de Pfeifer y Wartha, puede procederse también a la determinación volumétrica del magnesio, por un método bien sencillo: Se lleva a ebullición, con el fin de expulsar el anhídrido carbónico y reducir en algo su volumen, 100 cm^3 del agua en análisis cuidadosa-

mente neutralizada por HCl—0.1 N, en presencia de metilorange o de alizarina. Se añade luego 100 cm³ de agua de cal, exenta de carbonato, cuya titulación por medio de HCl—0.1 N, en presencia de fenolftaleína, se debe haber hecho previamente. Se coloca el todo en un baño de agua hirviente, dentro del agua, durante 5 minutos; se quita el frasco del agua, tapándolo con un sistema absorbedor del CO₂ para evitar que éste penetre con el aire; se deja enfriar; se completa a 200 cm³ con agua destilada, hervida y enfriada; se deja reposar y se decanta la solución bien clara, o sino se filtra cuidando la acción del CO₂ del aire, para lo cual se opera con el embudo siempre lleno y tapado durante la filtración; se miden 100 cm³, y se titula el agua de cal no combinada, por medio del HCl—0.1 N y fenolftaleína. La cifra hallada, multiplicada por 2, y restada de los cm³ 0.1 N que requirieron los 100 cm³ de agua de cal, corresponderá, en grados equivalentes, al magnesio precipitado, de acuerdo a las siguientes reacciones:



DETERMINACIÓN DE LA DUREZA TEMPORARIA Y PERMANENTE Y DE LA ALCALINIDAD PERMANENTE PROVENIENTE DE LOS CARBONATOS Y BICARBONATOS.

Como ya lo hemos expresado anteriormente, y de acuerdo a los conceptos modernos de la dureza en las aguas, debe entonces considerarse como dureza temporaria el conjunto de los óxidos de calcio y magnesio, expresados en óxido de calcio, correspondiente a los bicarbonatos; y como dureza permanente, al conjunto de los óxidos de calcio y magnesio, expresados en óxido de calcio, correspondiente a las sales de los ácidos fuertes, sulfatos, cloruros y nitratos. El total de los óxidos de calcio y magnesio, expresados en óxido de calcio, constituirá por lo tanto la dureza total; y cuando ella está, como en los métodos que hemos descripto (Pfeifer y Wartha) expresada

en cm^3 de 0.1 N, constituye las diversas denominaciones de la dureza en grados equivalentes.

Veremos ahora como, este concepto de grados equivalentes, nos facilitará la aplicación de fórmulas estrictas para la purificación de las aguas.

Por el método de Pfeifer y Wartha, se ha determinado esa cantidad total de óxidos de calcio y magnesio, dureza total, a la que llamamos D

3387

Por el método de Warder, se ha determinado la alcalinidad total, o lo que es lo mismo, la dureza temporaria, o sea los óxidos de calcio y magnesio correspondientes a los bicarbonatos, a la que llamamos A

Si restamos esta dureza temporaria, de la total, tendremos $(D - A)$ lo que nos dará la dureza permanente, a la que llamaremos D_p

Si la dureza del calcio, deducida del método de Pfeifer y Wartha, a la que llamamos D_{ca}

la restamos de la dureza total, obtendremos la dureza correspondiente al magnesio $(D - D_{ca} = D_{mg})$, la que según se nota, llamamos D_{mg}

Por otra parte, puede ocurrir en ciertos casos, que las aguas contengan además como componente natural, el carbonato o el bicarbonato de sodio, y entonces puede suceder que $D < A$, en cuyo caso D_p tendrá un valor negativo, introduciéndose en cambio otro valor de: $A - D = A_p$ que nos indicará los casos de alcalinidad permanente, es decir, aquellos en que los grados equivalentes de la determinación de la alcalinidad total, son mayores que los grados equivalentes correspondientes a la dureza total, valor que llamaremos A_p .

Este concepto de alcalinidad permanente, y este valor nuevo para el cálculo, fueron creados por el Dr. Federico Bade, quien, con toda razón, los equipara a los de la dureza.

Con los elementos antedichos, se tendrá lo necesario para realizar el cálculo esencial de la purificación de las aguas, esto es, la eliminación de las sales de calcio y magnesio y la neu-

tralización de las aguas alcalinas. En consecuencia, este cálculo deberá basarse, en primer término, en los valores D y A , pudiendo entonces presentarse tres casos:

- I) Cuando D es mayor que A y (Hay D_p).
- II) Cuando D es igual a A (No hay D_p ni A_p).
- III) Cuando D es menor que A (Hay A_p).

I. — D ES MAYOR QUE A

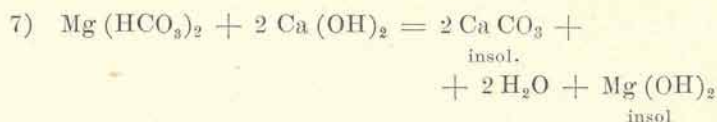
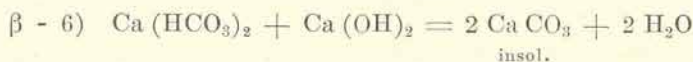
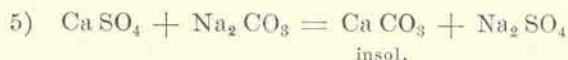
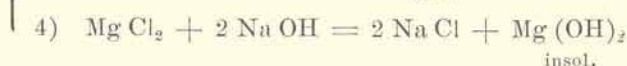
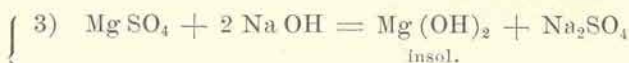
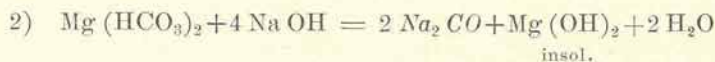
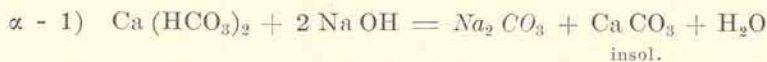
Puede considerarse, en este caso, que las sales presentes en el agua son las siguientes:

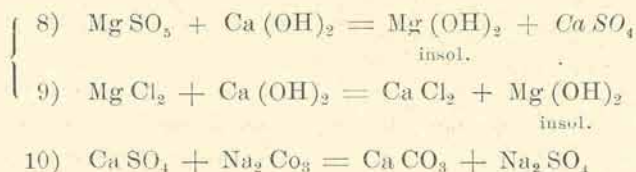


Los métodos que podrán usarse para la purificación, serán:

α) Tratamiento con NaOH y Na_2CO_3 .

β) Tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3 , y esa purificación estará regida por las reacciones que enseguida se detallan:





Como puede observarse, en la reacción 8), el CaSO_4 que se ha producido absorberá una nueva cantidad de Na_2CO_3 , de acuerdo a la ecuación 10), y por lo tanto habrá que aumentar la dosis de purificante estimándola según la cantidad de sulfato de calcio existente en el agua.

α) Teniendo en cuenta las ecuaciones 1), 2) y 3) ó 4) y que el peso molecular equivalente del NaOH es 40, necesitaremos estimar la cantidad de purificante por la proporción siguiente:

α) $4(A + D_{mg})$ gramos NaOH por 100.000 partes de agua.

Según la ecuación 5) y teniendo en cuenta el peso molecular equivalente del Na_2CO_3 , que es $\frac{106}{2} = 53$, necesitaremos:

$$5.3 [(D - D_{mg}) - 2A]$$

de dicho purificante, por cada 100.000 partes de agua; en este caso particular es necesario tener en cuenta que en las ecuaciones 1) y 2) se han formado dos moléculas de Na_2CO_3 , lo que hace preciso substraer la cantidad $2A$ del total necesario, según 5), que es $D - D_{mg}$. Por otra parte, como $D - D_{mg} = D_{ca}$, podremos dar como fórmula definitiva para el uso del purificante Na_2CO_3 :

α_1) $5.3 (D_{ca} - 2A)$ gramos $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ por 100.000 partes de agua.

Este método del NaOH y del Na_2CO_3 no se puede aplicar en todos los casos en que $D > A$, siendo ello solo posible precisamente cuando D_{ca} es igual o mayor que $2A$; pues si D_{ca} fuera menor que $2A$ tendríamos el caso de que la reacción del purificante NaOH en 1) y 2) proveería todo el Na_2CO_3 necesario

para lograr la reacción 5). En consecuencia, sólo en el caso de que $D_{ca} \geq 2A$ se agregará Na_2CO_3 .

β) De acuerdo a las ecuaciones 6), 7) y 8) ó 9) y teniendo en cuenta que el peso molecular equivalente del óxido de calcio (CaO) —la cal viva es lo que se usa como purificante, pues con el agua da el hidrato de calcio necesario— es $\frac{46}{2} = 28$, la cantidad de purificante a emplearse, será:

$$\beta) 2.8 (A + D_{mg}) \text{ gramos por } 100.000 \text{ partes de agua.}$$

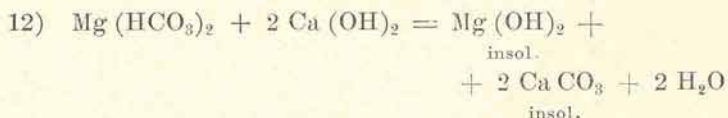
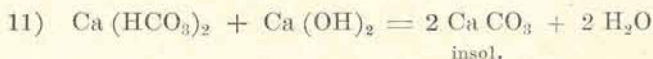
Y como en este caso, a diferencia del anterior, no se produce Na_2CO_3 en las reacciones de purificación, la cantidad de purificante Na_2CO_3 a usarse, según la ecuación 10) y teniendo en cuenta su peso molecular equivalente, será:

$$\beta_1) 5.3 D_p \text{ gramos por } 100.000 \text{ partes de agua.}$$

II. — D ES IGUAL A A

Rara vez se puede presentar este caso en la práctica, pero el método de purificación es aplicable aun cuando D no sea estrictamente igual a A , es decir, cuando haya un ligero exceso de D . Siendo D igual a A o muy ligeramente superior, quiere decir que la dureza total es igual o ligeramente superior a la alcalinidad total o dureza temporaria y por lo tanto no habrá en dicha agua, dureza permanente. Por lo tanto, las sales presentes podrán ser $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ o solo una de ellas. Por lo tanto el método de purificación será uno solo:

γ) Tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, regida la purificación por las siguientes ecuaciones:

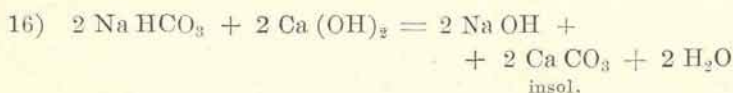
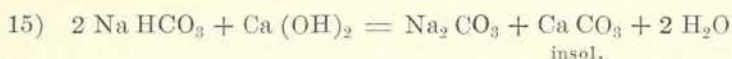
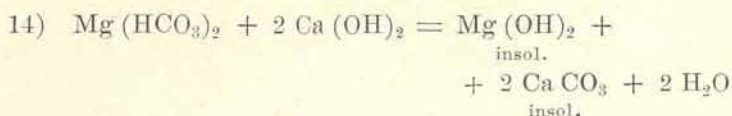
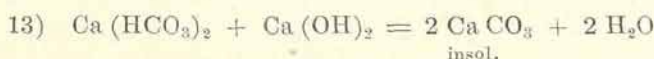


En consecuencia, y teniendo presente el peso molecular equivalente del óxido de calcio, la cantidad de purificante —cal viva— a agregar será la siguiente:

$$\gamma) 2.8 (A + D_{mg}) \text{ gramos por } 100.000 \text{ partes de agua.}$$

III. — D ES MENOR QUE A

Este caso comprende las aguas verdaderamente alcalinas, que además de tener las sales de calcio y magnesio ya mencionadas, pueden contener carbonato y bicarbonato de sodio. Por lo tanto, según sea la cantidad de purificante CaO que se agregue, el bicarbonato eventualmente presente, podrá llevarse a carbonato o hidrato de sodio, según las ecuaciones que siguen, [en 15) y 16)]:



En el caso de que el NaHCO₃ se lleve a NaCO₃ y teniendo en cuenta el peso molecular equivalente de la cal viva (CaO), la cantidad del purificante a agregar será:

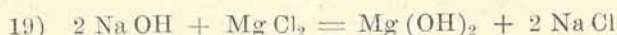
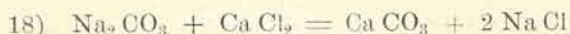
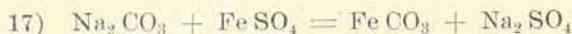
$$\delta) 2.8 (A + D_{mg}) \text{ por } 100.000 \text{ partes de agua, en gramos.}$$

Pero cuando se quiere llevar el NaHCO₃ a NaOH, es necesario tener en cuenta la mayor cantidad de Ca(OH)₂ de la ecuación 16), y entonces la fórmula variará en este sentido:

$$\epsilon) 2.8 (2A + D_{mg} - 2D_{ca}) = 2.8 (2A - D_{ca}) \text{ gramos por } \\ 100.000 \text{ partes de agua.}$$

Cualquiera de los dos métodos precitados que se emplee (Hevando a Na_2CO_3 o a NaOH) será necesario neutralizar las aguas obtenidas, que de lo contrario quedarían fuertemente cargadas de esas sales y causarían tanto perjuicio como las mismas de calcio y magnesio. Para realizar esa neutralización podrán emplearse métodos de precipitación o de verdadera neutralización, con ácidos o sales ácidas, del siguiente modo:

a) Por precipitación, el carbonato de sodio o el hidrato de sodio pueden neutrlizarse del siguiente modo:



b) Haciendo la neutralización por sales ácidas, la ecuación que sigue explicará el proceso:



La neutralización directa por medio de ácidos, es indudablemente la más sencilla, pero dada la naturaleza del neutralizante y el peligro que comporta su uso en manos no técnicas, como es el caso general, su uso debe restringirse solo a los casos en que un químico pueda actuar directamente en el cálculo y vigilancia del proceso de neutralización.

De la ecuación 17) y teniendo en cuenta el peso molecular equivalente del sulfato ferroso: $\frac{152}{2} = 76$, se deduce la cantidad de neutralizante a usar:

7.6 A_p gramos de FeSO₄ por 100.000 partes de agua

Igualmente de la ecuación 18) en que interviene el CaCl_2 , de peso molecular equivalente: $\frac{111}{2} = 55.5$ se deduce:

5.55 A_p gramos de CaCl₂ por 100.000 partes de agua

De la ecuación 19) se deduce también la cantidad de $MgCl_2$ que debe usarse, de acuerdo a su peso molecular equivalente:

$$\frac{95.2}{2} = 4.76, \text{ luego:}$$

4.76 A_p gramos de $MgCl_2$ por 100.000 partes de agua

Y por fin, de la ecuación 20) se calculará la cantidad de bisulfato de sodio a usarse, según el peso molecular equivalente: 120.1

12.0 A_p gramos de $NaHSO_4$ por 100.000 partes de agua

Combinando ahora las fórmulas purificantes $\delta)$ y $\epsilon)$ con las neutralizantes recién calculadas, se pueden fijar las cuatro fórmulas combinadas completas que siguen:

$\mu)$ *Purificación con CaO y $FeSO_4$*

2.8 $(A + D_{mg})$ gr CaO por 100.000 partes de agua.

7.6 A_p gr $FeSO_4$ por 100.000 partes de agua.

$\zeta)$ *Purificación con CaO y $CaCl_2$*

2.8 $(A + D_{mg})$ gr CaO por 100.000 partes de agua.

5.55 A_p gr de $CaCl_2$ por 100.000 partes de agua.

$\pi)$ *Purificación con CaO y $MgCl_2$*

2.8 $(2A - D_{ca})$ gr de CaO por 100.000 partes de agua.

4.76 A_p gr de $MgCl_2$ por 100.000 partes de agua.

$\varphi)$ *Purificación con CaO y $NaHSO_4$*

2.8 $(2A - D_{ca})$ gr de CaO por 100.000 partes de agua.

12.0 A_p gr $NaHSO_4$ por 100.000 partes de agua.

Resumiendo todas las fórmulas anteriormente expuestas, tendremos:

I) Para aguas muy duras y poco alcalinas ($D > A$)

Fórmulas combinadas $\alpha)$ y $\alpha_1)$

Fórmulas combinadas $\beta)$ y $\beta_1)$

II) Para aguas con igual dureza y alcalinidad ($D = A$)

Fórmula γ)

III) Para aguas muy alcalinas ($D < A$)

Fórmula μ), ζ), π) o φ).

En la práctica, la aplicación de estos elementos purificantes es bien sencilla, pues se hace uso de aparatos de funcionamiento automático muy perfeccionados, que incorporan al agua la cantidad exactamente dosada de purificante, ya se use el método de la gravedad o la presión, ya se empleen aparatos de purificación en caliente o en frío. Como solo nos hemos propuesto tratar la parte teórica del mecanismo químico de la purificación, prescindimos de la descripción de la parte mecánica de la depuración de aguas industriales, así como de las características de los purificantes comerciales (permutitas, permuzelitas, refinitas, compuestos Holland, etc.), pues ello será motivo de un próximo artículo.

Para facilidad de los cálculos de conversión de durezas, damos a continuación un cuadro a dos entradas, que no necesita explicación ninguna, para la transformación de grados de dureza entre sí y en grados equivalentes.

| D U R E Z A | Alemana a | Inglesa a | Francesa a | Grados equivalentes = $\text{cm}^3 \cdot 0.1 \text{ N}$ a | Métrica = mg. por lt. o partes por millón |
|--|----------------|----------------|-----------------|---|---|
| Alemana | 1 | 0.8 | 0.56 | 2.8 | 0.056 |
| Inglesa | 1.25 | 1 | 0.7 | 3.5 | 0.07 |
| Francesa | 1.79 | 1.43 | 1 | 5.0 | 0.1 |
| Grados equivalentes = $\text{cm}^3 \cdot 0.1 \text{ N}$ | 0.36 | 0.29 | 0.20 | 1 | 0.02 |
| Métrica = mg. por lt. o partes por millón. | 17.9 | 14.3 | 10 | 0.5 | 1 |

(Continuad),

ENERGIA DE ACTIVACION Y CONSTANTE DE ACCION (1)

Los estudios de choques entre moléculas nos permiten afirmar únicamente que, en el momento de la reacción, la alta energía de la masa reaccionante sobrepasa la energía normal media de las moléculas que chocan. Esto se deduce del *pequeño rendimiento de los choques* $\left(\frac{\text{choques útiles}}{\text{núm. total de choques}} = \text{rendimiento} \right)$ y de su *gran variación con la temperatura*. Esta variación puede calcularse para reacciones en gases y soluciones diluídas por la fórmula que relaciona la constante de velocidad de reacción con la temperatura:

$$k = B e^{-\frac{A}{T}} \quad \text{o bien} \quad \ln k = -\frac{A}{T} + B.$$

En termodinámica se conoce una relación importante existente entre la constante de equilibrio K y una magnitud energética, el tono térmico Q de la reacción; se expresa por la llamada **isocora de reacción**.

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{-Q}{R T^2}.$$

(1) Del capítulo «Teoría de la velocidad de reacción». Traducción de «*Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*», II Band, von WALTER HÜCKEL. Ed. 1931.

Como $K = \frac{k'}{k''}$ es la relación de las constantes de la reacción directa e inversa, se tiene:

$$\frac{d \ln k'}{dT} - \frac{d \ln k''}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}.$$

Podemos descomponer también al segundo miembro en dos sumandos, uno de los cuales será la medida de la velocidad de la reacción directa y el otro de la inversa. Se sabe que en las reacciones reversibles, en el estado de choque útil de dos moléculas, la misma energía máxima es común y se eligen como sumandos las diferencias de energía entre este estado « activo » y las energías medias de las sustancias iniciales y finales.

Si q' es la energía que como promedio debe darse a un mol para que las sustancias iniciales lleguen al estado capaz de reaccionar, y q'' la energía correspondiente para las sustancias finales, vale:

$$Q = -q' + q''$$

Esta ecuación se obtiene de la representación esquemática de los tres niveles de energía característicos: U_A = energía media de las moléculas de las sustancias iniciales; U_E = energía media de las moléculas de las sustancias finales; U_K = energía del estado activo que también se llama « energía crítica ».

Cuando las reacciones directa e inversa no son rigurosamente reversibles, desaparece la relación entre q' , q'' y Q .

Sin embargo puede mantenerse la definición de q' como diferencia entre la energía media de los cuerpos iniciales y la energía crítica en el estado activo, y análogamente para q'' ; solamente que entonces para la reacción directa e inversa los estados activos y con ello también las energías críticas son distintas

$$U'_K \neq U''_K.$$

Reemplazando en la isocora de reacción las magnitudes energéticas q' y q''

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{-q'}{RT^2} + A \qquad \frac{d \ln k''}{dT} = \frac{-q''}{RT^2} + A.$$

La constante A desconocida será en general una función no conocida de la temperatura.

La integración de las ecuaciones diferenciales da:

$$\ln k' = \frac{-q_0'}{RT} + \int_0^T A dT + \ln \alpha'$$

$$\ln k'' = \frac{-q_0''}{RT} + \int_0^T A dT + \ln \alpha''$$

Razonamientos demasiado extensos para ser detallados en este lugar, nos indican que puede despreciarse la función A de la temperatura o mejor, considerada como una magnitud muy poco dependiente de la temperatura, y también reemplazar las magnitudes q_0' y q_0'' , válidas para el cero absoluto, por los valores q' y q'' obtenidos a la temperatura de observación. Para intervalos de temperatura pequeños pueden ser consideradas como constantes; entonces las ecuaciones se simplifican y se obtiene:

$$\ln k' = \frac{-q'}{RT} + \ln \alpha' \qquad k' = \alpha' e^{\frac{-q'}{RT}}$$

en vez del valor más riguroso:

$$k' = \left[\alpha' e^{\int_0^T A dT} \right] e^{\frac{-q_0'}{RT}}$$

Análogamente se obtiene:

$$k'' = \alpha'' e^{\frac{-q''}{RT}}$$

Las magnitudes q no pueden medirse directamente ya que el estado activo no puede mantenerse, pero se pueden calcular a partir de los coeficientes de temperatura de las constantes de velocidad, así como en una reacción se calcula el tono térmico a partir del coeficiente de temperatura de la constante de equilibrio.

Si k_1 y k_2 son las constantes de una reacción medidas a dos temperaturas T_1 y T_2 tenemos:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{-q}{R} \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$$

$$q = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

(Se emplea q en vez de q' o q'' porque se considera la reacción en un solo sentido).

Llevando este valor de q a una ecuación válida p. ej. para la temperatura T_1 resulta:

$$\ln k_1 = \frac{-q}{R T_1} + \ln \alpha.$$

Se obtiene así la constante de integración $\ln \alpha$.

Con todas las simplificaciones introducidas se ve que la constante de velocidad de una reacción es determinada por dos magnitudes, una magnitud energética q y una magnitud $\ln \alpha$ que tiene la dimensión $\frac{\text{energía}}{\text{temperatura}} = \text{entropía}$.

Por definición la magnitud energética q es la cantidad de energía en que excede el estado de energía potencial máxima de la masa reaccionante respecto a la energía media de las sustancias iniciales. Se denomina a esta energía *energía de activación* (1).

El significado de la constante de integración $\ln \alpha$ se aclara si consideramos una reacción con energía de activación cero. Aun cuando haya moléculas que no necesiten aporte de ener-

(1) TRANTZ: *Aktivierungsenergie*.

gía para poder reaccionar, no toda acción de proximidad conducirá a la reacción, pues no habrá reacción si chocan precisamente aquellas zonas de la molécula en que no puede iniciarse como p. ej. cuando en la esterificación de un ácido graso con un alcohol, choque el grupo oxhidrilo del alcohol con el grupo metilo terminal del ácido.

Esta llamada *constante de acción* ⁽²⁾ indica pues cuantos de los choques para los cuales traen las moléculas la energía de activación necesaria, son útiles o aprovechados. Depende de la estructura molecular y debe ser a su vez una función del tamaño de las zonas sensibles al choque de la molécula reaccionante y en general está dada por la frecuencia con que chocan estas regiones.

Pero además de depender del tamaño, depende de cómo se orientan las moléculas antes del choque; cuanto más baja sea la temperatura, más fácil será que exista una orientación preferida y por lo tanto además del término $\frac{-q}{RT}$ también deberían ser funciones de la temperatura los otros tendiendo hacia un valor límite si se supone independiente de la temperatura el tamaño de la zona sensible de las moléculas.

Todas las determinaciones hechas hasta el presente son insuficientes para permitir apreciar tal influencia de la temperatura. Despreciar la orientación mutua de las moléculas, que es siempre menos importante a medida que se eleva la temperatura y de la variación del tamaño de las zonas, significa despreciar una parte del término dependiente de la temperatura, el integral $\int_0^T A dT$, en el que además está contenida la dependencia entre la energía de activación y la temperatura.

En vez de la constante de velocidad de reacción aparecen pues dos magnitudes nuevas, determinables experimentalmente a partir de su coeficiente de temperatura, *la energía de activación y la constante de acción*.

Mientras no se determinen experimentalmente estas magnitudes una comparación de las constantes de velocidad de reacción de diversas reacciones solo será posible si existe fundamento para

(2) G. WITTIG: *Aktionskonstante*.

suponer que *una* de las dos variables de que depende la función k tenga para las dos ecuaciones muy aproximadamente el mismo valor. De acuerdo con esto, pueden distinguirse dos grupos de reacciones para las cuales la comparación directa de k permite sacar conclusiones:

1º Reacciones cuyas velocidades se diferencian principalmente debido a distintas energías de activación.

2º Reacciones cuya velocidad la determinan principalmente los factores incluidos en la constante de acción, en tanto que sus energías de activación son aproximadamente iguales.

En las reacciones que tengan lugar entre moléculas sencillas, el tamaño de las zonas sensibles tendrá en general poca importancia y casi todas las moléculas que al chocar traen consigo la energía suficiente, llegarán a reaccionar y se hallarán valores para la constante de acción que calculada según la teoría cinética de los gases tendrá valores próximos a 10^{12} a 10^{15} por seg.

(De acuerdo a esto la constante de acción sería como caso límite igual a la constante de choques de la teoría cinética de los gases).

Esta suposición la comprobó Trantz por mediciones en reacciones sencillas entre gases, p. ej. en la isomerización del ciclopropano a propileno. Para moléculas orgánicas complicadas, cuyas reacciones se estudiaron en disolventes, se encuentran cifras considerablemente menores.

Es difícil referir la energía de activación y la constante de acción a características propias de las moléculas reaccionantes o sea establecer su relación con la constitución, por haber sido hechas todas las deducciones de estas nuevas magnitudes como así también de la constante de velocidad de reacción, para *una reacción* y no para una *molécula determinada*. Lo último sucede con las reacciones monomoleculares, pero si la misma molécula puede dar varias reacciones monomoleculares y al mismo tiempo, entonces a cada una corresponde una energía de activación y constante de acción propia. No es posible seguir dividiendo estas magnitudes así obtenidas, en otras subdivisiones de las constantes de equilibrio y constantes de integración de una reacción en más partes que respondan a

las diversas moléculas que intervienen en la reacción y que debían ser, por así decirlo, propiedades invariables de estas moléculas. En determinada reacción el reparto de una porción de la energía de activación para una, y de la otra porción para la otra molécula puede ser cierta.

Pero con esta suposición todavía no se gana nada porque esas cantidades no pueden medirse y como se tomaron arbitrariamente no serán en general aplicables a otras reacciones. Solamente en reacciones parecidas se podrá suponer para una misma especie de moléculas la misma especie de activación y con ello también la misma porción de energía de activación que le corresponde.

También se deduce de aquí lo que hemos comprobado ya varias veces: que no hay una expresión general para la capacidad de reacción de un conjunto o para la mayor o menor fuerza de una unión y que todas las tentativas de encontrar tal expresión de determinadas funciones por representaciones hipotéticas o postulados formales, están condenadas al fracaso.

(Continuará).

*Los socios activos deberán retirar su ejemplar de
CHEMIA de la Secretaría del Centro.*

COLOIDES DE NATURALEZA ESPECIAL (1)

En un estudio elemental sobre coloides se establecen distinciones netas entre los soles léfilos y los soles liófobos. Pero es evidente, que en la realidad, se encuentran soles que no pertenecen a ninguna de estas categorías. Sin embargo, es conveniente hacer estas distinciones teóricas y luego comparar la complejidad de los casos reales con los casos teóricos extremos.

Se admite, elementalmente, que la carga eléctrica es lo que determina la estabilidad de los suspensoides, mientras que para los emulsoides hay dos factores determinantes de esa estabilidad: la carga y la hidratación. Si fuese así, la floculación de un suspensoide dependería solamente de la valencia del ion de carga opuesta a la de la partícula y no de la posición liotrópica de ese ion. Esta posición no tendría influencia sino sobre los emulsoides. Ahora bien, las mediciones de los valores límites de floculación de distintos cationes para el sol de As_2S_3 (por ejemplo) demuestra que, si bien dichos valores dependen de la carga de los cationes, permiten, por otra parte, poner en evidencia un ligero efecto liotrópico, porque el orden de los valores de floculación para una serie de cationes de la misma valencia es:



Este efecto liotrópico, apenas perceptible en el caso del sol de As_2S_3 se manifiesta de una manera notable en otros soles, como, por ejemplo, en los casos de la tabla I:

(1) Traducción de la obra *Les Colloïdes* de H. R. KRUYT.

TABLA I. — VALORES DE FLOCULACIÓN

| ELECTROLITO | Sol. de $M_{12}O_5$ | Sol. de V_2O_5 |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|
| $\frac{1}{2} SO_4 Li_2$ | 500 | — |
| Cl Li | — | 130 |
| Cl Na | 60 | 50 |
| Cl K | 12 | 17 |
| Cl Rb | 5 | 7,7 |
| Cl Cs | 2,6 | — |
| $(NO_3)_2 Mg$ | 1,8 | 0,56 |
| $Cl_2 Ca$ | 0,77 | 0,25 |
| $Cl_2 Sr$ | 0,61 | 0,28 |
| $Cl_2 Ba$ | 0,19 | 0,23 |
| $(NO_3)_3 Ce$ | 0,22 | 0,013 |
| $\frac{1}{2} (SO)_3 Al_2$ | 0,14 | 0,005 |

Esta tabla da lo que se llama el valor primero de floculación, es decir las concentraciones que producen la primer turbidez para los soles indicados. Aunque en dichos valores se puede reconocer aún el efecto de la valencia del catión (los dos soles tienen carga negativa), la enorme influencia de la serie liotrópica se manifiesta claramente. Si tenemos en cuenta que estos soles dan precipitados de aspecto gelatinoso y si, por otra parte, consideramos que el sol de V_2O_5 se transforma fácilmente en un gel que recuerda mucho al de Al_2O_3 , nos inclinaremos a pensar que la manera de comportarse es debida a una hidratación posible de sus partículas y que nos encontramos así frente a un caso intermedio entre emulsoides y suspensoides. Esta hipótesis encuentra un apoyo en el hecho de que investigaciones recientes han demostrado que la adición de alcohol a un sol atenúa mucho el efecto de las series liotrópicas sobre el valor de floculación. Una disminución de la hidratación, reduce, pues, el efecto liotrópico.

Pensamos, sin embargo, que no es ésta la solución adecuada del problema. Si se tratase simplemente de la deshidratación

se debería esperar que el ion litio, muy hidratado, sea un agente de floculación más activo que el ion potasio, poco hidratado, mientras que sucede lo contrario. El efecto liotrópico ha sido atribuido a dos causas, a saber: la hidratación de los iones y un cambio en el estado molecular del agua. Investigaciones recientes, han demostrado que la acción liotrópica está ligada también a un tercer factor. Las moléculas del agua que están sometidas a la influencia de los iones y que forman el

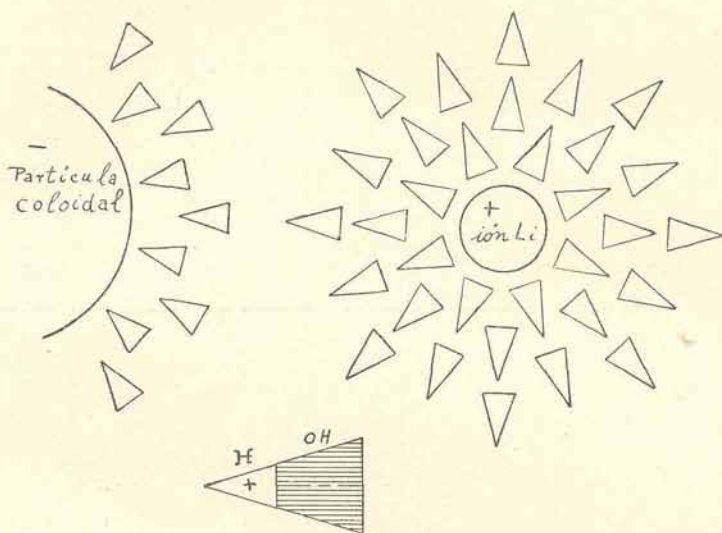


Fig. 1.

agua de hidratación de estos iones, están probablemente orientadas según su polaridad de la manera representada esquemáticamente en la figura I. En ella, se representa una molécula de agua por un triángulo con el ion H en el vértice y el ion OH en la base. Un catión orientará estos dipolos de tal manera que la parte negativa esté hacia el ion y la parte positiva (ion OH) sea repelida por él. Siendo el ion litio muy hidratado, este efecto de orientación será muy notable en el caso de soles de este metal. Una partícula coloidal, cargada negativamente orientará también las moléculas de agua; pero en sentido inverso. La figura I demuestra que siendo el ion litio,

fácilmente adsorbible favorece, por su hidratación, la de la partícula coloidal negativa. Esta hidratación, aumentada por la presencia del ion litio será pues la causa de que el potencial crítico, para el cual tendrá lugar la floculación sea más bajo para ClLi que para ClK. Inversamente, el valor de floculación será más elevado para ClLi y la serie de cationes, desde este punto de vista será:



en lugar de ser en sentido inverso, como sucedería si el efecto de desplazamiento salino jugase un rol importante.

La liotropía no es, pues, probablemente una simple hidratación, sino una hidratación acompañada de una orientación de los dipolos del agua. Se comprende entonces claramente porque, en el caso de las proteínas las series liotrópicas se invierten cuando la carga de la proteína pasa de positiva a negativa. Aquí también, la similitud o la disparidad en la orientación de las moléculas del agua de hidratación determina el orden de los fenómenos liotrópicos.

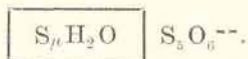
Otro ejemplo, del mismo orden, es el de los soles de los óxidos que hemos considerado más arriba y el caso del sol de azufre. Los valores de floculación están dados en la tabla II. Observaremos en ella que hay que reconocer que en este sol cargado negativamente, él también, hay un ligero efecto liotrópico.

TABLA II. — VALORES DE FLOCULACIÓN PARA EL SOL DE ODÉN

| ELECTROLITO | Valor de floculación | ELECTROLITO | Valor de floculación |
|-----------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| Cl Li | 750 | Cl ₂ Mg. | 1,5 |
| Cl Na | 190 | Cl ₂ Ca | 1,5 |
| Cl K | 85 | Cl ₂ Ba | 1,5 |
| Cl Rb | 80 | Cl ₂ Cl | 0,6 |
| Cl Cs | 95 | | |

Todos los soles de azufre, sin embargo, no presentan esta particularidad. Por un lado, tenemos en efecto, los soles preparados a partir del SO_2 y del SH_2 o a partir del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ y un ácido y por otro lado los soles que se obtienen disolviendo el S en alcohol y mezclando esta solución con agua. Los soles de S de la primera categoría se agrupan bajo el nombre de soles de Odén. Ellos se comportan como lo demuestra la tabla II.

Los soles de la segunda categoría preparados según el método de von Weimarn poseen los caracteres normales de los suspensoides. Frenudlich y Scholz han encontrado que la doble capa en el caso del sol de Odén consiste en ácido pentatiónico. Este ácido se introduce en los métodos de preparación mencionados sea como resultado de reacciones secundarias, sea como cuerpo intermediario. Ahora, el ácido pentatiónico parece ser el responsable de las particularidades del sol de Odén, porque está estrechamente emparentado con la partícula de S, en razón de su alto tenor en este elemento. Este ácido es también una sustancia fuertemente liófila (hidrófila) y en consecuencia da al sol una hidratación muy notable. Este carácter ha sido perfectamente establecido por medidas de viscosidad. Por otra parte, el sol de Odén es rico en azufre amorfo: S_μ , mientras que el sol preparado por el método de von Weimarn contiene principalmente azufre cristalizado S_λ . Si aplicamos a este caso (el del sol de Odén) el método de representación de la partícula coloidal generalmente aceptado (ver CHEMIA, número anterior), tendremos:



Evidentemente, tenemos aquí una relación entre la hidratación del sol y la acción de las series liotrópicas sobre los valores de floculación. Los soles de los que hemos hablado hasta aquí, están por otra parte, caracterizados por el hecho de que la floculación puede producirse de una manera más o menos reversible. El sol de Odén posee este carácter en un grado notable. La adición de un electrolito produce la floculación del sol; pero basta diluir con agua para redissolver el precipitado.

Odén ha hecho uso de esta propiedad para purificar sus soles. Habiendo notado que el valor límite de floculación es una función del tamaño de las partículas, llegó por medio de la precipitación fraccionada a separar soles en fracciones que solo contenían partículas de tamaño determinado.

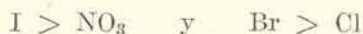
Los soles de Mo_2O_5 y V_2O_5 son también reversibles en el sentido de que el coágulo obtenido por centrifugación puede ser redisuelto después de varios lavajes. Esto se puede hacer en el caso de que el sol haya sido floculado por adición de un ligero exceso de un catión monovalente que tenga un poder muy bajo de floculación. Si la precipitación ha sido provocada por un gran exceso de electrolito, o por una adición brusca de cationes polivalentes, la reptización solo tiene lugar después de un largo tratamiento con agua y a veces no se llega a repetizar el coágulo. Lo mismo sucede con el sol de azufre: los electrolitos con un gran poder coagulante dan un coágulo que no puede ser repetizado.

Parece, pues, natural buscar una relación entre la reversibilidad y la hidratación. Esta última es, como hemos visto, un factor de estabilidad; pero no un factor único y suficiente; se necesita también una pequeña carga eléctrica. Digamos, sin embargo, que la hidratación dificulta el proceso de la destrucción final de las partículas primarias de tal modo que, si se lava el coágulo inmediatamente después de su precipitación, se aumenta la carga de las partículas que aún no se han coagulado y por esto el sol puede volverse a formar.

El fenómeno de la repetización, tomado en conjunto, sugiere la idea de que la carga no está distribuida de una manera uniforme sobre la superficie de la partícula, por lo menos inmediatamente después de la adición del electrolito floculante. Se puede admitir sin dificultad que las partículas se adhieren en el momento de flocularse por los puntos en donde no hay ya carga; pero existen otros puntos, aún cargados, que ejercen unos sobre otros una acción repulsiva. Si se provoca, pues, un aumento de estas cargas residuales eliminando los electrolitos que se encuentran en su vecindad inmediata (por lavado por ejemplo) se hacen crecer las fuerzas de repulsión y se puede llegar así a restablecer el estado de dispersión. Esto es, en general, siempre posible. Aún la floculación de un sol de As_2S_3 o

de oro es reversible durante unos instantes. Podemos darnos cuenta de ésto tomando un sol que ha sido tratado con un electrolito y diluyéndolo con el mismo sol sin tratar con el electrolito de tal modo que la concentración final de éste resulte inferior al valor de floculación. Durante algunos instantes se producen en « algunos sitios » concentraciones de la sal que exceden el valor de floculación y en esos sitios el sol coagula; pero estos coángulos parciales desaparecen inmediatamente al agitar el conjunto. Dejando el As_2S_3 coagulado en reposo durante un lapso de tiempo la floculación se hace permanente e irreversible. Si se opera con soles de V_2O_5 la reversibilidad se mantiene más tiempo debido a la hidratación del V_2O_5 que favorece una estabilidad permanente.

El sol positivamente cargado de óxido de hierro presenta también fenómenos innegables de liotropía. Para este sol el orden de los valores de floculación de los aniones monovalentes es:



En este caso también hay una reversibilidad de las mismas características que las de la que estamos considerando; reversibilidad que ya había sido reconocida por Linder y Pieton hace ya muchos años. Los soles particularmente concentrados presentan también un carácter de reversibilidad muy pronunciado. Frenudlich y Rosenthal dicen que un sol coagulado de óxido férrico vuelve al estado primitivo si se agita el recipiente que lo contiene. Encontramos aquí un ejemplo clásico de la llamada « thixotropía ». Por otra parte se ha observado que esta gelatinización tiene el carácter de una floculación y puede ser considerada como una floculación reversible. Muchos investigadores han hecho ya notar esta estrecha relación entre los fenómenos de floculación y gelatinización.

LOS JABONES.—Hasta aquí hemos considerado soluciones coloidales que reúnen propiedades de suspensoides con propiedades de emulsoides. Vamos a considerar ahora soluciones que tienen propiedades de soluciones verdaderas y de soluciones coloidales, como es el caso de los jabones en el agua.

Se entiende por solución jabonosa en la vida práctica una solución que tiene propiedades detergentes. Estas propiedades están muy acentuadas en las soluciones de sales alcalinas de ácidos grasos superiores. Es notable que sólo los ácidos grasos que contienen más de 12 átomos de carbono en la molécula, dan soluciones que poseen propiedades capilares y eléctricas comunes con las soluciones jabonosas. Entre las sales mencionadas las sales de potasio y sodio del ácido oleico y del ácido esteárico son las más comunes y las que han sido más estudiadas.

En solución alcohólica los jabones se comportan como sustancias en solución verdadera. En cuanto a las soluciones acuosas, sus propiedades son tan interesantes que las antiguas investigaciones sólo dan una idea confusa de la naturaleza de estos sistemas. Pero los trabajos modernos, en particular las excelentes experiencias ejecutadas por Mc Bain en los últimos diez años, han hecho progresar enormemente nuestros conocimientos en este asunto.

Si estudiamos la constitución de una solución de jabón por el método de la medida de la elevación del punto de ebullición (se ha encontrado que la determinación del punto de rocío da resultados mejores) podemos calcular el coeficiente de actividad «*i*», según la fórmula de van't Hoff. El valor de «*i*» para las soluciones de jabón parece ser inferior a la unidad. A primera vista, tal resultado parecería excluir la disociación electrolítica, puesto que en este caso «*i*» es superior a la unidad. Pero esta conclusión sería contraria al hecho de que una solución de jabón conduce muy bien la corriente eléctrica.

Durante mucho tiempo se ha considerado comúnmente esta particularidad como el efecto de la hidrólisis de las soluciones de jabón. El ácido graso separado, hidrolíticamente, o bien la sal ácida de este ácido graso serían osmóticamente inactiva y solamente, el álcali formado por hidrólisis causaría la elevación del punto de ebullición y la conductividad eléctrica. Pero las investigaciones de Mc Bain han demostrado que la concentración de iones OH en las soluciones de jabón es relativamente débil. Si hacemos abstracción de la adsorbabilidad de los iones OH deberemos pues concluir que la hidrólisis tiene solamente un papel ínfimo en las propiedades de las soluciones jabonosas.

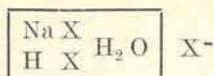
Los resultados obtenidos por determinaciones del punto de rocío y los que se obtienen por determinación de la conductibilidad no se pueden conciliar, a menos de admitir que haya disociación electrolítica y formación de coloides. El valor de λ , siempre vecino a la unidad, será el resultado de la compensación mutua de estos dos factores. Es absolutamente evidente que hay una parte del jabón en solución verdadera. A medida que aumenta la dilución aumenta el porcentaje de jabón en solución verdadera. La única pregunta que puede ocurrirnos es la siguiente: ¿Bajo qué forma se encuentran los constituyentes coloidales en la solución jabonosa?

Me Bain piensa que el coloide se encuentra bajo dos formas: una, que él llama coloide neutro, constituida por moléculas no disociadas de jabón y otra, exclusiva de las soluciones de jabón que él llama: «*micelas iónicas*». Son éstas, probablemente, agregados de aniones ácidos, constituyendo un anión polivalente en equilibrio con un número correspondiente de cationes libres. Las propiedades osmóticas de las soluciones de jabón son debidas exclusivamente a la pequeña cantidad de jabón en solución verdadera y a los iones alcalinos de las micelas iónicas. Los otros constituyentes son prácticamente inactivos desde el punto de vista osmótico.

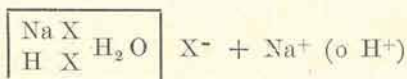
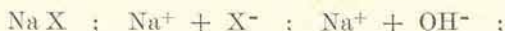
Kruyt cree que esta teoría dualista es inútilmente complicada. Los constituyentes coloidales pueden estudiarse en base a lo que se sabe respecto a los sistemas de proteínas. Una partícula coloidal de jabón consiste, probablemente, en un anillo de moléculas. De éstas solo están ionizadas las que están situadas en el exterior y forman por eso la doble capa eléctrica. Por otra parte estas partículas contienen, sin duda, la pequeña cantidad de ácido graso que se forma como resultado de la hidrólisis del jabón.

El revestimiento externo de la doble capa contribuye al efecto osmótico y todos los datos obtenidos por Me Bain pueden explicarse en base a estas directivas teóricas muy simples. Laing ha realizado sobre los jabones medidas de transporte electrolítico que están de acuerdo con las de Varga y Wintgen ya conocidas (ver. número anterior de CHEMIA).

La estructura coloidal de una partícula de solución de jabón puede representarse por:



En esta fórmula X representa un radical de ácido graso. En una solución jabonosa tenemos, pues, los siguientes constituyentes:



Otra particularidad de los sistemas jabonosos es la manera de comportarse cuando se los solidifica. Las investigaciones de Mc Bain han demostrado que hay que considerar dos fenómenos, a saber: el depósito al estado de «gel» y la formación de un «caseum» (cuajada). El gel es transparente, mientras que el caseum es opaco. Un sol determinado puede dar un caseum o un gel según las condiciones. Por ejemplo un sol 0,6 N de oleato de sodio enfriado desde 25°C hasta 6°C forma un gel transparente que por reposo prolongado (dos días por ejemplo) se transforma en una masa caseosa. Un enfriamiento brusco por debajo de 6°C da inmediatamente una masa caseosa. El cambio de sol a gel se produce, por asombroso que parezca, sin cambio en la conductibilidad, mientras que la formación del caseum se hace con aumento de conductibilidad. Ultramicroscópicamente, tanto el sol como el gel son vacíos, mientras que el caseum contiene largos filamentos (agujas). Evidentemente, el gel está formado por micelas muy hidratadas que están repartidas al azar, mientras que las partículas del caseum se orientan formando cristales alargados del mismo modo que los que se forman en el sol viejo de V_2O_5 . En realidad, el líquido intermicelar del caseum es una solución verdadera saturada y la formación misma del caseum es una cristalización a partir de una solución sobresaturada. Esto concuerda muy bien con el hecho de que la solubilidad de los jabones decrece mucho con la disminución de la temperatura.

La acción detergente de los jabones ha sido explicada antiguamente por la hidrólisis del jabón que separaba álcali, quien era el responsable de la acción detergente. Chevreul explicaba la acción de los jabones como una separación de grasas bajo la influencia del álcali libre de los jabones. Esta concepción es inadecuada, pues no explica la acción de los jabones sobre las sustancias que no son grasas.

Más tarde, como consecuencia de los trabajos de Spring, se ha explicado el lavado suponiendo que las suciedades presentes son emulsionadas por las soluciones jabonosas (debido a la acción capilar de las mismas) y pasan, de este modo, del objeto a lavar a la solución jabonosa. A la luz de las teorías relativas a los fenómenos en las superficies de contacto, este razonamiento es perfectamente plausible.

LAS EMULSIONES.— Por emulsiones, se entiende comúnmente sistemas en los cuales un líquido está disperso en otro líquido.

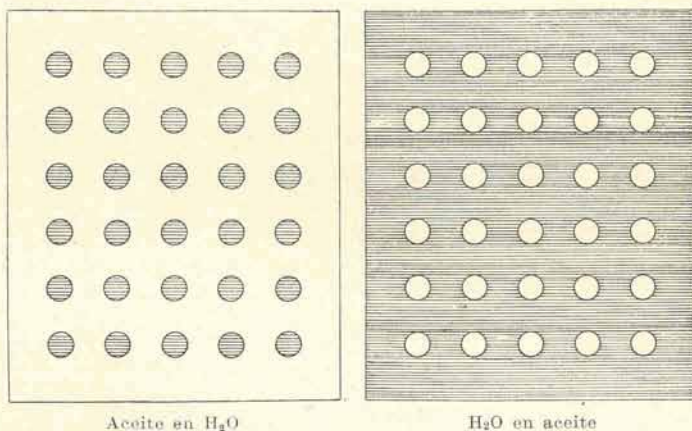


Fig. 2.

En el transcurso de estos últimos años dichos sistemas han llamado mucho la atención y Clayton ha escrito un resumen muy interesante sobre las emulsiones. Tienen también una gran importancia técnica.

Los sistemas en los cuales el aceite está finamente disperso en el agua son muy conocidos. Generalmente tales sistemas son

inestables a menos que el aceite esté en una concentración muy baja. En este caso según la teoría de von Smoluchowski las partículas se reúnen lentamente.

Los trabajos de Donnau, Ellis y Powis han demostrado que las emulsiones de aceite en agua (muy diluídas) tienen el carácter de suspensoides puesto que su estabilidad está regida exclusivamente por su carga eléctrica. Conocemos perfectamente el modo de comportarse de estos sistemas. No se pueden obtener emulsiones concentradas por simple agitación de los constituyentes. Para obtener una emulsión estable debe agregarse un agente estabilizador, que por razones evidentes se llama «emulsionante». Los jabones alcalinos son los emulsionantes más comunes.

Por otra parte, hay emulsiones de un carácter totalmente distinto: en vez de ser el aceite la fase dispersa en el agua, es esta última quien está dispersa en el aceite. Empleamos aquí la palabra «aceite» en un sentido muy general, pues queremos con ella designar todos los líquidos orgánicos que no se mezclan libremente con agua. Es importante saber como se puede distinguir un sistema «*aceite en agua*» de un sistema «*agua en aceite*». La figura 2 representa esquemáticamente estos dos sistemas. Las partes rayadas representan la fase aceite. Uno de los métodos consiste en agregar una pequeña cantidad de un colorante soluble en el aceite; pero no en el agua (por ejemplo Sudán III). Un sistema *aceite en agua* no se colorea en estas condiciones, pues el colorante no puede llegar al aceite, mientras que en el caso contrario el sistema se colorea fácilmente.

Se puede también proceder de otra manera: se coloca una gota de la emulsión sobre una lámina de vidrio al lado de una gota de agua. Si se establece el contacto entre ambas gotas, entrarán en coalescencia, en el caso de tratarse de un sistema «*aceite en agua*». Inversamente, un sistema *agua en aceite* entrará en coalescencia con una gota del aceite; pero no con una gota de agua. Al microscopio se ve muy fácilmente la diferencia.

Un tercer método existe basado en la conductibilidad eléctrica. Si la fase dispersante es el agua se obtendrá un sistema que conduce la corriente al añadir un electrolito. En caso de

ser el aceite la fase dispersante la conductibilidad será prácticamente nula.

Antiguamente se pensaba que la diferencia entre los sistemas que nos ocupan era una simple cuestión de relación entre las cantidades de ambos componentes que entran en el sistema. Supongamos que todas las gotas de aceite se toquen. Tenemos, según la teoría de los amontonamientos esféricos que el 74 % del volumen total (a lo más) puede ser ocupado por las esferas, siempre que todas sean del mismo tamaño y además incomprimibles. Ostwald fué quien primeramente admitió que las dos clases de emulsiones son posibles o no según que haya dos fases cuyo volumen esté con el volumen total de la emulsión en una relación inferior a 0,74 o que solo haya una en estas condiciones. Pero Pickering ha demostrado experimentalmente que esta hipótesis es insostenible, preparando emulsiones en las cuales el medio de dispersión ocupaba solamente 1 % del volumen total. Evidentemente en este caso las gotas están comprimidas de modo tal que la fase dispersante forma solamente películas delgadas entre ellas.

Los trabajos más modernos han demostrado que la cantidad relativa de las fases solo desempeña un papel secundario, y que para determinar el tipo de emulsión hay que considerar el emulsionante agregado, pues es éste el factor predominante en el conjunto del proceso. Las experiencias de Clowes y Bhatnagar han demostrado que en general los jabones alcalinos producen sistemas «aceite en agua» mientras que los jabones alcalino-térreos y los de Fe, Al y Zn favorecen la emulsión de agua en aceite. Por ejemplo, si un sistema que consiste en una mezcla de volúmenes iguales de aceite y agua se estabiliza con un jabón de sodio, el primer efecto de la adición de una sal de Ba es destruir la estabilidad. Al estar el jabón de sodio y la sal de Ba en proporciones estequiométricas la estabilidad es debilísima. Al añadir un poco más de la sal de Ba la emulsión se transforma en una «agua en aceite».

Estos sistemas «agua en aceite» son (en soluciones concentradas) generalmente muy viscosos o para hablar más correctamente, plásticos. Forman masas pastosas, cuya naturaleza recuerda un poco la de la manteca o la de la margarina.

Ahora, con el fin de encontrar la causa de porqué un emulsionante dado favorece la emulsión aceite en agua y otro en cambio la emulsión « agua en aceite » hemos de comenzar por estudiar « como » actúa un emulsionante.

Se podría, parece, resolver el problema aplicando la teoría de Langmuir y Harkins, porque la gran actividad capilar y la intensa acción emulsionante de los jabones sugiere inmediatamente una solución en este sentido. Hildebrand y sus colaboradores han elaborado sobre esta base una teoría de la producción de emulsiones. Dejando de lado ciertas contradicciones inherentes a los métodos empleados para controlar la teoría, nos inclinamos a un cierto escepticismo con respecto a las ideas fundamentales, pues sustancias sin carácter polar determinado tales como las resinas o aún cuerpos netamente apolares como el carbono (Hollín) emulsionan tan bien como el jabón. En consecuencia, ni la electropolaridad ni la disposición en capas monomoleculares no pueden desempeñar aquí ningún rol. El carbón no se disuelve ni en el aceite ni en el agua y debe ejercer su poder emulsionante en un medio heterogéneo.

Podríamos preguntarnos: ¿No actuarán los jabones, emulsionantes típicos, como constituyentes heterogéneos sobre la emulsión? Hay motivos para responder afirmativamente a esta pregunta. Aunque, a decir verdad, Holmes y Williams han logrado emulsionar por medio de algunos cuerpos típicamente heteropolares que se disuelven en el agua o en el aceite (alcoholes, ácidos grasos). Pero estos compuestos no son emulsionantes verdaderos ni vigorosos. Las emulsiones obtenidas tienen propiedades de suspensoides características y su estabilidad depende estrechamente de la carga eléctrica, mientras que éste no es el caso de las verdaderas emulsiones estables que se obtienen por introducción de elementos heterogéneos. En esta categoría debemos colocar a los jabones, aunque estén en el estado de dispersión molecular en el agua a temperaturas elevadas porque son emulsionantes tanto mejores cuanto menos solubles son. Todos los buenos emulsionantes son microheterogéneos o bien coloidalmente dispersos y su acción emulsionante depende evidentemente de su heterogenidad. Se acumulan en las superficies de contacto de las partículas emul-

sionadas. Se puede constatar esto fácilmente al microscopio en emulsiones estabilizadas por el hollín.

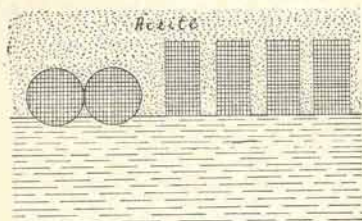


Fig. 3.

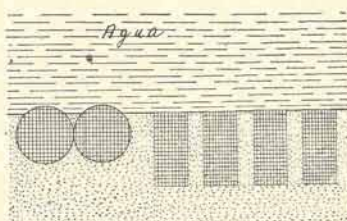


Fig. 4.

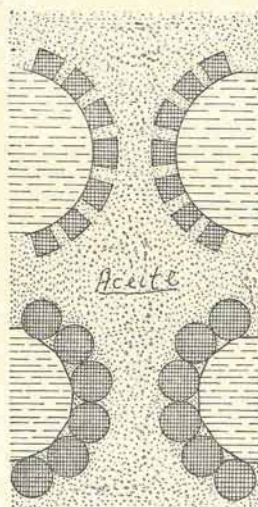


Fig. 5.

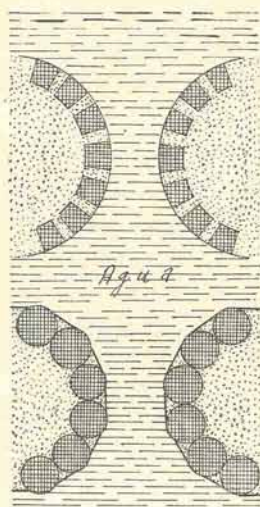


Fig. 6.

Durante mucho tiempo se ha tratado de establecer una relación entre el poder emulsionante de un cuerpo y su aptitud de «mojar» sea la fase agua, sea la fase aceite, sea ambas. Las figuras 3 a 6 muestran hasta qué punto el poder «mojante» actúa sobre el «emulsionamiento».

En estas figuras, uno de los líquidos, para fijar ideas, sea el agua, está representado por trazos cortados, mientras que el segundo (la fase aceite) está representado por las superficies punteadas y el emulsionante por las áreas cuadrículadas.

Si suponemos que el emulsionante es más «mojado» por el aceite que por el agua encontraremos que las partículas emulsionantes quedan del lado «aceite» de la superficie de contacto. Este estado de cosas está representado esquemáticamente en las figuras 3 y 4. La figura 4 es la misma que la 3, pero girada al revés con el fin de poner en evidencia la diferencia entre las figuras 5 y 6 que están abajo. ¿Qué sucederá si se pone en emulsión una u otra de las dos fases? La figura 5 muestra las gotas de agua en el aceite y la figura 6 las gotas de aceite en el agua. El efecto «mojante» mayor producido por el aceite está representado en estas figuras disponiendo las partículas del emulsionante del «lado» del aceite de la superficie de contacto. Se ve inmediatamente que la emulsión de la figura 5 es estable, mientras que la de la figura 6 no lo es. En este último caso, los choques producidos por el movimiento browniano aumentan mucho la probabilidad del contacto aceite con aceite y provocan por consiguiente la coalescencia de las gotas. Las gotas grandes así producidas serán del mismo tipo que antes y continuarán renniéndose entre ellas, en otras palabras, la emulsión se «romperá». Al contrario en el estado de cosas representado por la figura 5 hace para el agua imposible el contacto de sus partículas, pues el emulsionante lo impide. Por lo tanto, un emulsionante que sea más fácilmente mojado por el aceite que por el agua es un estabilizante para el sistema «agua en aceite» e, inversamente, un emulsionante que es más mojado por el aceite que por el agua favorece la emulsión «aceite en agua».

Efectivamente, se ha constatado que los jabones alcalinos son más mojados por el agua que por el aceite y que al revés sucede con los jabones alcalino-térreos. Las búsquedas de Bartell con ayuda de un aparato muy ingenioso han extendido mucho nuestros conocimientos en lo que concierne al poder mojante. El carbón es mojado menos por el agua que por el aceite y por consiguiente debe emulsionar el agua en el aceite; la sílice al contrario es mojada mucho mejor por el agua que

por el aceite, es por lo que la arena emulsiona el aceite en el agua.

Otro problema importante es el siguiente: ¿Cómo se forman las emulsiones?

Hay dos condiciones previas a llenar:

1º Uno de los líquidos debe ser dividido finamente;

2º Las gotitas formadas deben ser suficientemente estables para que no haya coalescencia.

La primera parte de este problema no desempeña ningún papel en lo que concierne a los suspensoides, porque la existencia de partículas primarias separadas es una condición « sine qua non » y la preparación de los suspensoides, por lo menos por el método de dispersión, solo es un simple proceso de peptización. En el caso de las emulsiones, el fraccionamiento de la fase, antes continua, puede ser obtenido por una fuerza mecánica tan pequeña que se deba hacer entrar en juego para su preparación otro factor. (Estos medios mecánicos consisten en agitar los dos líquidos, o bien en obligar a uno de los dos a pasar a través de una pared finamente porosa sumergida en el otro, lo que tiene lugar en los homogeneizadores). Por agitación, es claro, que se obtiene simultáneamente la subdivisión de cada uno de los líquidos por el otro, de tal suerte, que se forman al mismo tiempo sistemas « aceite en agua » y « agua en aceite » y a menudo sistemas muy complejos formados por suspensiones de sistemas « aceite en agua » en sistemas « agua en aceite ». Pero las figuras 5 y 6 han demostrado que el emulsionante estabiliza solamente uno de los tipos de emulsión y el otro se destruye rápidamente. Es por lo cual es fácil comprender que una agitación renovada frecuentemente y seguida de reposos intermitentes, con separación parcial en dos capas es necesario para obtener una emulsión.

Se ve, pues, aparecer un factor enteramente nuevo en la estabilización de las emulsiones. Este factor es, en el fondo, de naturaleza mecánica y depende de las propiedades capilares (poder mojante de los dos líquidos y del agente emulsionante). Aparte de este factor debemos considerar otras magnitudes que son la carga eléctrica y la hidratación. Sin embargo, el factor mecánico, solo, es capaz de estabilizar las emulsiones en un cierto número de casos.

FLOCULACIÓN POR VARIOS ELECTROLITOS

Hemos hablado de los valores límites para un electrolito único (ver CHEMIA, número anterior). Para no interrumpir el orden lógico de las ideas, no hemos considerado la complicación producida por la introducción simultánea de varios electrolitos. Se ha estudiado mucho al respecto en los últimos tiempos, sobre todo con el objeto de comprender la acción antagonista, conocida ya en fisiología, que ciertos cationes ejercen unos sobre otros. Se podría discutir sobre el punto de saber si el estudio de los valores de floculación puede realmente solucionar el problema de fisiología; pero aquí lo trataremos solamente desde el punto de vista coloide-químico. Si el valor de floculación del cloruro de potasio es de 100 milimoles por litro para un sol dado, la concentración total de una mezcla de cloruros de potasio y sodio alcanzará igualmente a 100 milimoles como valor límite. Pero si los iones floculantes no son tan parientes como los de potasio y sodio el valor límite que corresponde a su mezcla no puede calcularse aditivamente. Es digno de hacer notar que la adición de una segunda sal no disminuye, sino que aumenta, el valor de floculación de la primera. Si hacemos iguales a 100 los valores de floculación de las sales que figuran en la tabla III, vemos según dicha tabla, que el valor límite de las mezclas es a menudo superior a 100. Las dos sales no colaboran en la floculación, sino que al contrario sus acciones se molestan recíprocamente. Mientras que un sol de As_2S_3 es floculado por 0,8 milimoles de $MgCl_2$ por litro, se necesitan 1,25 milimoles de $MgCl_2$ (correspondientes a un valor relativo de 156) si se añade antes una cantidad de $LiCl$ correspondiente a la mitad del valor de floculación del $LiCl$.

De los ejemplos de la tabla III parece deducirse que si se agrega $LiCl$ se necesita mucho más electrolito del que se necesitaría según el cálculo basado en la ley de las mezclas para descargar el sol hasta su potencial crítico y ésto basta para justificar la suposición de que el agregado de esta sal ha elevado este potencial. Y se conocen ya de hecho (ver CHEMIA, número anterior) casos en que el agregado de una sal aumenta

el potencial de contacto. Es, evidentemente, lo que sucede para las sales de la tabla III. Experiencias cuidadosas de catforesis han confirmado esta hipótesis. Hay otro asunto que llama la atención si se examinan las cifras de dicha tabla III y es que los aniones muy cargados sirven también para reforzar las cargas negativas. Tales son, por ejemplo, los iones SO_4^{--} y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$.

TABLA III

| Sol. de As_2S_3 | | Sol. de HgS | | Sol. de HgS | |
|---------------------------------|------------------|--|------------------|--|------------------|
| Li Cl | Mg Cl_2 | $\frac{\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4}{4}$ | Mg Cl_2 | $\frac{\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3}{3}$ | Mg Cl_2 |
| 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| 25 | 138 | 12,5 | 180 | 33 | 130 |
| 50 | 156 | 20 | 190 | 66 | 60 |
| 72 | 180 | 25 | 200 | 100 | 0 |
| 100 | 0 | 44 | 230 | | |
| | | 62 | 60 | | |
| | | 100 | 0 | | |

| Sol. de As_2S_3 | | Sol. de HgS | | Sol. de Se | |
|-----------------------------------|------------------|----------------------|------------------|--|------------------|
| $\frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2}$ | Mg Cl_2 | K Cl | Mg Cl_2 | $\frac{\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4}{4}$ | Mg Cl_2 |
| 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| 16 | 110 | 16 | 110 | 8 | 112 |
| 33 | 120 | 33 | 120 | 16 | 116 |
| 100 | 0 | 100 | 0 | 25 | 122 |
| | | | | 33 | 122 |
| | | | | 50 | 100 |
| | | | | 100 | 0 |

El problema de la floculación por medio de mezclas de electrolitos puede reducirse a esto: si una sal eleva la carga, su adición elevará también el valor de floculación de la segunda sal. Pero otra pregunta surge ahora: ¿Por qué la primera sal

eleva la carga? Este punto ha sido ya considerado y nos ha conducido a decir que, en este caso, los aniones son más adsorbidos que los cationes. El ion Cl, por ejemplo, es más adsorbido que el ion sodio y que el ion litio y esto nos lleva a sospechar una relación con las series liotrópicas.

Como es difícil, en el caso en que la adsorción con desplazamiento juega un rol importante, darse cuenta exacta de la manera de producirse el fenómeno, debemos por el momento limitarnos solamente a la constatación de la relación que existe entre la elevación de la carga y el valor límite.

Fotoquímica coloidal.— Se sabe poco respecto a los efectos de la luz y otras radiaciones sobre los sistemas coloidales. Será bueno sin embargo mencionar las investigaciones de Fernan y Pauli sobre el efecto de los rayos β y γ sobre el sol de CeO_2 , así como también las investigaciones de Freundlich y Nathanson respecto a la influencia de la luz sobre el sol de As_2S_3 .

Estamos, evidentemente, bien informados respecto a la acción de la luz sobre las placas fotográficas. Lo que se llama emulsión fotográfica (aquí el nombre de emulsión tiene otro significado del que tiene corrientemente en química coloidal) consiste en halogenuros de plata dispersos en un gel de gelatina. Se pueden emplear cualquiera de los halogenuros, por ejemplo el cloruro para los diapositivos y las mezclas de AgBr y AgI para las placas y los films. Se pueden preparar estas emulsiones vertiendo en el mismo recipiente soluciones diluídas de AgNO_3 y un halogenuro alcalino en presencia de gelatina y dejando reposar el conjunto. Se produce el halogenuro de plata coloidal; pero en un estado de división tan grande que la velocidad de reacción de la emulsión es muy lenta. Para obtener placas rápidas se las somete a una proceso de «maduración» durante el cual los pequeños granos aumentan de tamaño. Hasta ahora no sabemos con certeza si el aumento de tamaño de los granos es la causa de la acción fotográfica rápida o si esta acción se debe a una reacción secundaria concomitante. El crecimiento de los granos es esencialmente un fenómeno de recristalización.

Exponiendo placas fotográficas a la luz resulta lo que se llama la imagen latente que se forma por la reducción de las partículas del halogenuro argéntico.

Se ha dudado durante mucho tiempo si la reducción llega hasta la plata metálica o solo hasta un subhalogenuro. Pero los trabajos modernos han demostrado que las placas expuestas contienen granos de halogenuro de plata en los cuales están contenidos núcleos pequeñísimos de plata. Cuando se revelan las placas solamente son reducidas las partículas de halogenuro argéntico que contienen ya una pequeña cantidad de Ag metálica proveniente de la imagen latente.

Las búsquedas de Svedberg han demostrado que el proceso tiene lugar del siguiente modo: todo núcleo de plata contenido en un grano de bromuro de plata hace a este grano susceptible de un « desarrollo » ulterior, mientras que un grano sin núcleo de plata no sufrirá ningún cambio a menos de encontrarse en contacto inmediato con otro grano que contenga núcleos de plata. Las placas expuestas constituyen, pues, un sistema coloidal complejo formado por un gel de gelatina con granos dispersos de AgBr, de los cuales algunos contienen uno o varios núcleos de plata.

En estos últimos años se ha planteado un problema: ¿por qué mecanismo la luz produce estos núcleos? Antes se medía la acción de la luz incidente por el ennegrecimiento de las placas. Pero, recientemente se ha podido (utilizando placas cubiertas por una capa formada por la yuxtaposición de granos de halogenuros de plata en un solo espesor) llegar a contar el número de granos atacados por una cantidad definida de radiación. Sverberg ha encontrado que empleando rayos α (es decir átomos de He cargados eléctricamente) cada grano tocado por una partícula α se transforma en un grano susceptible de ser « revelado ». Con rayos β y con luz ordinaria como fuentes de radiación, no sabemos todavía si cada « cuanto » de luz desempeña el rol de una partícula α . Al contrario, muchos investigadores han encontrado que no se puede, por este medio, llegar a ninguna confirmación de la teoría de los « cuantos ». Algunas experiencias de Clark han puesto en evidencia que una solución de arsenito de sodio tienen sobre la placa el mismo efecto que la luz.

No hay en la actualidad, pues, nada cierto conocido sobre el mecanismo de la formación de los núcleos de plata. Se tiene la impresión de que la producción de puntos específicos en la

emulsión fotográfica se favorece por la presencia en estos puntos de catalizadores que preparan el camino a la aparición de los núcleos de plata de la imagen latente. Recientemente Sheppard ha demostrado que la gelatina contiene inicialmente ciertos productos de descomposición que son muy favorables a la sensibilización de la emulsión.

Es probable que estos catalizadores se encuentren localizados en ciertos puntos en los granos y es lo que explicaría la predisposición localizada de estos granos. Vemos, pues, que se han dado muy pocos pasos hacia la resolución del problema de la emulsión fotográfica. Pero, por lo mismo que se trata de un sistema complicado de partículas dispersas, se puede pensar que, sin duda alguna, la química coloidal debe guiar a la solución del problema.

Centro Estudiantes del Doctorado en Química

COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1934-35

| | |
|-------------------------|--------------------|
| <i>Presidente:</i> | TITO H. GUERRERO |
| <i>Vice-Presidente:</i> | ERNESTO TORR |
| <i>Secretario:</i> | JUAN T. D'ALESSIO |
| <i>Pro-Secretario:</i> | JOSÉ BIANCHI |
| <i>Tesorero:</i> | FULGENCIO R. MARIN |
| <i>Pro-Tesorero:</i> | PABLO A. MUÑOA |

DELEGADOS

| | |
|---------|---------------------|
| 5º año: | ANA MARÍA DAMONTE |
| 4º » | MAURICIO BÜHLER |
| 3º » | JUAN C. MIGLIARO |
| 2º » | PABLO A. MUÑOA |
| 1º » | DR. BENIGNO ACEVEDO |

PRESIDENTES DE SUB-COMISIONES

| | |
|--------------------|--------------------|
| <i>Biblioteca:</i> | JUAN C. MIGLIARO |
| <i>Cultura:</i> | JORGE R. MENDIVE |
| <i>Apuntes:</i> | HEBERTO A. PUENTE |
| <i>Fiestas:</i> | IDA GVRITZMAN |
| <i>Deportes:</i> | GERMÁN MENDIVELZÚA |

Tesorería, Secretaría, Venta de Publicaciones y Biblioteca:

Todos los días hábiles de 17 a 19 horas

GUIA PROFESIONAL DE "CHEMIA"

DOCTORES EN QUIMICA

ALBERTO PERAZZO
ECUADOR 359

VENANCIO DEULOFEU
PARERA 77

ARNOLDO RUSPINI
MEJICO 664

ANGLI JERONIMO
P. COLON 524 - 4º Piso

ERNESTO E. J. BACHMANN
RODRIGUEZ PEÑA 617

RAMON GARCIA
LARREA 691 - 3er. Piso - Dto. A

CARLOS E. PRELAT
PERU 619 - Dto. 3

*El aceite argentino para
argentinos y extranjeros*

Ciacco

FRANCISCO CIACCO

GUEVARA 72-74
U. T. 54 - 0432

COLECCION
DE
C H E M I A

hasta el N° 28,
excepto: 1 y 11
(agotados)

Precio \$ 6.--

Pedidos a la ADMINISTRACION:
PERU 222 BS. AIRES

Conferencias del Pr. Bertrand

Sobre QUIMICA BIOLOGICA
Dadas en Bs. As. en 1925

Compiladas por CHEMIA
y revisadas por su autor

Un tomo, en francés, 250 pág.

\$ 2.—

APUNTES

de las clases de

TERMODINAMICA

del Prof.

JULIO R. CASTIÑEIRAS

•
EDICION 1933
•

Revisada por el profesor.
Con 8 láminas desglosables,
reproducción fotográfica.
175 hojas.

Nítida impresión, sistema
"Rotaprint".

Editados por el

Centro Estudiantes del
Doctorado en Química.

Precio para socios:

\$ 12.—

METROPOLE LUNCH CNY.

EL GRAN RESTAURANT ULTRAMODERNO

ALSINA 665

U. T. 33 - 1635

•
RAPIDEZ - CONFORT - HIGIENE

NO SE COBRA CUBIERTO - NO SE ADMITEN PROPINAS