

Tesis de Posgrado

Sobre la descomposición del fosfato tricálcico por el carbonato de sodio en solución acuosa

Delmon, Angeles

1911

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

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

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

Cita tipo APA:

Delmon, Angeles. (1911). Sobre la descomposición del fosfato tricálcico por el carbonato de sodio en solución acuosa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0068_Delmon.pdf

Cita tipo Chicago:

Delmon, Angeles. "Sobre la descomposición del fosfato tricálcico por el carbonato de sodio en solución acuosa". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1911. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0068_Delmon.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

SOBRE LA DESCOMPOSICIÓN DEL FOSFATO
TRICÁLCICO POR EL CARBONATO DE SODIO EN SOLUCIÓN ACUOSA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

S O B R E

LA DESCOMPOSICIÓN DEL FOSFATO TRICÁLCICO

P O R E L

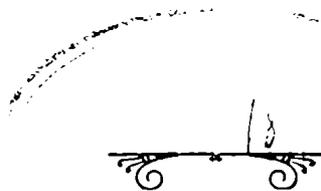
CARBONATO DE SODIO EN SOLUCIÓN ACUOSA

T E S I S

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

P O R

ANGELES DELMON



BUENOS AIRES

«LA SEMANA MÉDICA» IMP. DE OBRAS DE E. SPINELLI

737 — Callao — 737

1911

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

ACADÉMICO HONORARIO

Ingeniero Guillermo Wirtz

ACADÉMICOS

Ingeniero Santiago Brán

Doctor Juan J. J. Kyle

› Mammel B. Balbá

Ingeniero Otto Krause

› Juan F. Sarley

› Luis A. Huerigo

› Eduardo Aguirre

› Emilio Palacio

› Julián Romero

Doctor Eduardo L. Holmberg

› Carlos M. Morales

› Atanasio Quiroga

› Angel Gallardo

› Hdefonso P. Ramos Mejía

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DECANO

Ingeniero Juan F. Sarhy

VICE-DECANO

CONSEJEROS

Ingeniero Luis A. Huergo
Eduardo Aguirre
Mauricio Durrien
Fernando Segovia
Juan F. Sarhy
Otto Krause
Julián Romero
Luis J. Dellepiane
Eduardo Lutzina.
> Agustín Mercat
Doctor Carlos M. Morab
> Edelsonso P. Ramos Mejía
Angel Gallardo
Ingeniero Julio Labarthe
Lorenzo Amospél

SECRETARIO

Ingeniero Pedro J. Coni

PROFESORES TITULARES

Ingr. Juan de la C. Puig.....	Complementos de Aritmética y Álgebra.
• José S. Sarhy.....	Compl. de Geometría y Trigonometría.
Carlos Pappe.....	Dibujo lineal y á mano levantada.
Carlos D. Daneman.....	Álgebra superior y Geometría analítica.
Juan E. Sarhy.....	Geometría proyectiva y descriptiva.
Juan Bospale.....	Construcción de edificios.
Alfredo J. Coria.....	Diseño lineal de planos.
Juan Danquero.....	Estética gráfica.
Lorenzo Amespil.....	Geometría descriptiva aplicada.
Isabel San Benito.....	Topografía.
Rubio Cambian.....	Cálculo de construcciones.
Julio Labarthe.....	Resistencia de materiales.
Dr. Cristóbal Hicken.....	Mina y Geología.
Ingr. Horacio Persyran.....	Dibujo de Arquitectura.
Vicente Castro.....	Construcciones y maquet.
Juan Pomero.....	Hidráulica.
Eds. J. S. Lopez.....	Modelos.
• Edmundo La Cruz.....	Constr. de máquinas.
• Juan José de la Cruz.....	Hidráulica agrícola e Hidrología.
• Edgardo S.	Construcciones de Arquitectura.
• Juan José S.	Constr. de Puentes y techos.
• Juan José S.	Terraplenes.
• Juan José S.	Reducción de curvas y má.
Edmundo M. Lant.....	Arquitectura 1.º curso.
Edo. Bar.....	Arquitectura 2.º curso.
• Marcelo Durbin.....	Proyectos, Dirección de obras, Legisl.
• Jorge Duchon.....	Teoría de la Elasticidad.
Dr. Manuel B. Billo.....	Compl. de Física y Electrofísica.
• Juan de Arca.....	Química orgánica de metales pesados.
• Juan José S.	Química inorgánica 1.º y 2.º cursos.
• Juan José S.	Química orgánica de construcciones.
• Juan José S.	Mecánica racional.
• Juan José S.	Botánica general.
• Juan José S.	Zoología.
• Juan José S.	Química analítica especial.
• Juan José S.	Química orgánica.
• Juan José S.	Botánica 1.º y 2.º curso.
• Juan José S.	Físico-química.
• Juan José S.	Microbiología.
Ingr. Juanan Merck.....	Física general.
• José A. Medina.....	Construcciones 1.º curso.
• Alfredo Galtero.....	Historia de la Arquitectura.
• Arturo Prins.....	Complementos de química.
• Enrique Poussart.....	Dibujo lineal y á mano levantada.
Arq. Ricardo Martí.....	Arquitectura 1.º curso.
• Julio Domal.....	Arquitectura 3.º curso.
• Eduardo Le Monier.....	Perspectivas y Sombras.
• Alberto M. Coni.....	Dibujo de ornato.
Don José Camignani.....	Dibujo de figura.
• Ernesto de la Cárrova.....	Modelado.
• Torquato Tasso.....	

PROFESORES SUSTITUTOS

Ing. Ricardo Silveyra.....	}	Complementos de Aritmética y Álgebra.
> Antonio Babuglia.....		
> Ignacio Aztería.....	}	Compl. de Geometría y Trigonometría.
> Juan V. Passalacqua....		
> Emilio Rebuerto.....	}	Dibujo lineal y á mano levantada.
> Alfredo Oliveri.....		
> Juan Rospide.....	}	Geometría proyectiva y descriptiva.
> Antonio Rebuerto.....		
> Alberto C. Palacio.....	}	Cálculo infinitesimal 1.º y 2.º cursos.
> Octavio S. Pico.....		
> Benjamín Sal.....	}	Historia de la Arquitectura.
> Delfín Rabinovich.....		
> José A. Medina.....	}	Dibujo lav. de planos.
> Arturo Prins.....		
> Nicolás Martelli.....	}	Construcciones de mampostería.
> Carlos Whauters.....		
> Juan de la C. Puig.....	}	Constr. de mamp., Topog. y Geodesia.
> Salvador Velasco.....		
> Eugenio Sarabayrouse..	}	Cam. ordinarios y mat. de construcción.
> Luis Curutchet.....		
> Manuel A. Vila.....	}	Mecánica racional.
> Atanasio Iturbe.....		
> Pablo Nogués.....	}	Resistencia de materiales.
> Tomás González Roura..		
> Evaristo V. Moreno.....	}	Tecnología del calor.
> Eduardo Volpatti.....		
> Mauricio Durrieu.....	}	Hidráulica.
> Iberio San Román.....		
> Enrique Hermitte.....	}	Construc. de máq. y Teoría de los mecán.
> Alberto Taiana.....		
> Pedro Torre Bertucci...	}	Tecnología mecánica.
> Eduardo Latzina.....		
> Guillermo E. Cook.....	}	Const. de máq. y Teoría de la Elastic.
> Sebastián Ghigliazza...		
> Agustín Mercau.....	}	Electrotécnica.
> Fernando Segovia.....		
> Arturo M. Lugones.....	}	Const. de máq. y Puertos y canales.
> Benito Mamberto.....		
> Alejandro Foster.....	}	Construcción de Puertos y techos.
Dr. Alfredo Galtero.....		
Ing. Icilio Chiocci.....	}	Construcción de Puertos y canales.
Dr. Ignacio Aztiria.....		
> Francisco P. Lavalle....	}	Ferrocarriles.
D. Marcos M. Gutiérrez....		
Dr. Enrique Fynn.....	}	Geom. descriptiva.—Perspect. y sombras.
> Guillermo Schaefer.....		
> Atilio A. Bado.....	}	Hidráulica agrícola. Hidrología.
> Claro C. Dassen.....		
Arquitecto Eduardo Le Monnier	}	Construcciones de Arquitectura.
Ing. Antonio Rebuerto.....		
	}	Proyectos. Direc. de Obras. Legislación.
	}	Compl. de arit. y álgebra. Trigonometría y compl. de Geometría y Alg. superior y Geom. analítica.
	}	Complet. de Química.
	}	Química orgánica.
	}	Geometría descriptiva aplicada. Teoría de los mecanismos y Matem. superiores.
	}	Arquitectura 4.º
	}	Geom. proyect. y descript.

Arq. Carlos Carbo.....		
> Luis P. Esteves.....		
> Alberto M. Coni.....	Perspectivas y sombras.	
Agr. Alejandro Olazábal.....	Topografía.	
D. Juan N. Hubert.....	Compl. de Física.	
> Emilio M. Flores.....		
Dr. Enrique Eyan.....	Química analítica aplicada.	
> Miguel Puigari.....		
> Julio J. Gatti.....		
	Ignacio Aztiria.....	
Ing. Emilio Rebueldo.....	Álgebra superior y Geometría analítica.	
> Carlos Posadas.....		
Ing. Luciano P. Manan, M. R.		
D. Augusto Seala.....	Botánica.	
> Eugenio V. Arín.....		
> Carlos P. Ripamonti.....	Botánica.	
Reinaldo Gándara.....		
> Cayetano Villalobos.....	Diseño decorativo.	
> José V. Ferrer.....	Modelado.	
> Horacio Arditi.....	Zoología.	
Juan Nielsen.....		
Ing. Rodolfo Santángelo.....	Complemento de matemáticas.	
> Emilio Rebueldo.....	Álgebra superior y Geometría analítica.	
D. Augusto Seala.....	Botánica.	
Dr. Enrique J. Poussart.....	Química analítica.	
Jacinto T. Raffo.....		
Angel Sabatini.....		
Ing. Alberto C. Palacio.....	Geom. proy. y descriptiva.	
Dr. Federico W. Gándara.....	Físico Química.	
Victor J. Berraola.....		
> Pedro T. Vignau.....	Microbiología.	
> Agustín Delgado.....	Física General.	

PADRINO DE TESIS

Doctor HORACIO DAMIANOVICH

de Fisiología

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

SEÑORES CONSEJEROS:

SEÑORES PROFESORES:

Una cierta inclinación á las investigaciones científicas me ha hecho elegir como tema de mi trabajo inaugural el presente que someto á vuestro recto criterio.

Estoy convencida que es de más transcendencia que para un estudio de las dimensiones de éste. El plan que al principio había formulado era más amplio, pero no siéndome posible cumplirlo en un tiempo tan corto, como es el que fijan las prescripciones reglamentarias, para un estudio de esta naturaleza, tuve que reducirlo.

Presento aquí la parte puramente química que será la base de un estudio complementario de éste, en el cual relacionaré estos datos con las observaciones de conductibilidad eléctrica.

Mi dedicación á estudios de esta índole no quiere

decir que no reconozca la importancia que tienen las aplicaciones prácticas de la ciencia, pues, desde los tiempos más antiguos los mayores progresos realizados en todas las ciencias se han debido al deseo de aplicar los conocimientos de las propiedades de la materia á algo que fuera útil á la humanidad.

Pero como dice I. Guareschi en el prefacio de su Enciclopedia de Química «Se comienza á dar excesiva importancia á las aplicaciones».

«Es necesario pensar sobre todo en la ciencia en sí, en la ciencia pura independientemente de las aplicaciones más ó menos lucrosas; es necesario pensar en la viva y pura fuente del bienestar intelectual que distingue al hombre de los demás seres vivientes».

Antes de separarme de esta casa á la cual me vinculan tantos años de labor séame permitido expresar mi intensa gratitud hacia todos aquellos que supieron con la palabra y con el ejemplo fortalecer mi amor al estudio y á la verdad: mis maestros.

Al Dr. Horacio Damianovich mi sincero agradecimiento por los consejos que no ha cesado de prodigarme y por el honor que me dispensa al acompañarme en este acto.

Debo recordar también á la Oficina Química Na-

cional, que considero después de esta, mi segunda casa de estudio. Al Señor Don Agustín Barbagelata, Director, y al Señor Don Marcos M. Gutiérrez, Sub-Director de la mencionada oficina dedico las expresiones de mi agradecimiento por las muchas distinciones que de ellos he recibido y por las facilidades que me han dado poniendo á mi disposición lo necesario para llevar á cabo este trabajo.

INTRODUCCIÓN

El presente estudio ha sido motivado por las anomalías observadas en los análisis de fosfatos insolubles en particular del fosfato de calcio. Después de disgregar con carbonato de sodio y tratar por agua la masa fundida, en la solución que contenía los ácidos encontraba una pequeña cantidad de ácido fosfórico; al analizar la parte correspondiente á las bases, en el tercer grupo al tratar con cloruro de amonio y amoníaco obtenía un abundante precipitado blanco gelatinoso, y en el grupo siguiente una pequeña cantidad de calcio.

Al principio creyendo que se tratase de una disgregación mal efectuada, por no haber empleado cantidad suficiente de carbonato de sodio ó por otra causa, repetí varias veces los ensayos aumentando las cantidades de carbonato de sodio, pero obtenía el mismo resultado. El precipitado

del tercer grupo estaba constituido por fosfato de calcio y era debido evidentemente á que no había sido transformado en sal soluble por el carbonato de sodio.

Interpreté el fenómeno como debido á la reversibilidad de la reacción y para orientarme probé si era posible verificar la reacción en el sentido inverso. Al efecto traté carbonato de calcio por soluciones de fosfato trisódico á la temperatura de la ebullición; filtré, lavé perfectamente el precipitado hasta que las aguas de lavaje no dieran reacción de ácido fosfórico con nitromolibdato de amonio. Disolví el precipitado en ácido clorhídrico y al tratar por cloruro de amonio y amoníaco se formó el precipitado blanco gelatinoso que caracteriza el fosfato tricálcico.

Esto vino á confirmar mi idea sobre la posible reversibilidad de la transformación del fosfato de calcio por el carbonato de sodio.

En los tratados modernos de análisis químico no he hallado ninguna indicación al respecto, ni mencionan la reacción.

En la bibliografía química he encontrado algunos datos.

Desde largo tiempo se ha observado que el fosfato tricálcico y otros fosfatos térreos no son completamente descompuestos por el carbonato de sodio en solución acuosa, por más que se aumente la con-

centración de ésta. Lo mismo sucede operando por fusión.

Esto ha sido puesto en evidencia por H. Rose (1), Fresenius, Neubauer y Luck (2), Malaguti (3), etc. H. Rose en su tratado de Química Analítica del año 1858 presentó las primeras investigaciones al respecto, investigaciones sólo de carácter cualitativo. Para interpretar esta reacción incompleta admite la formación de dos sales dobles: fosfato de calcio y sodio, y carbonato de calcio combinado á fosfato de calcio, que no son atacados por el carbonato de sodio.

Malaguti estudia también el fenómeno interpretándolo de otro modo y hace entrar esta doble descomposición en la categoría de las reacciones incompletas, limitadas por el fenómeno inverso de recombinación parcial de las sales formadas.

La reacción inversa ha sido practicada cuantitativamente; (4) mezclando cantidades equimoleculares de carbonato de calcio y fosfato trisódico, el 39.21 por ciento de la sal de calcio se ha transformado. Esta cantidad la han obtenido analizando el producto á las cuatro horas. Como veremos más adelante, la transformación continúa después de

(1) Pogg. 95, (1855) 437.

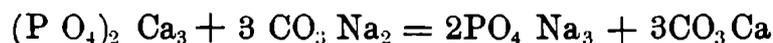
(2) Z. Anal. Chem. 10 (1871) 133.

(3) Ann. Chim. Phys. (3) 51, (1857) 346.

(4) Kraut Gmelin.

este tiempo y de una manera más lenta después de las primeras horas.

En el presente trabajo me he propuesto estudiar el sistema.



verificando su acuerdo con las leyes fundamentales del equilibrio químico.

Las medidas puramente químicas son las que aquí presento, aunque mi intención fué relacionar los resultados numéricos con las observaciones de conductibilidad eléctrica, pero debido al corto plazo fijado para la presentación de este trabajo le he suprimido ese capítulo que será objeto de uno próximo.

He dividido el presente estudio en dos partes. En la primera: Parte teórica, expongo una serie de consideraciones generales sobre la afinidad y las reacciones reversibles.

En la segunda: Parte teórica experimental, subdividida en tres capítulos estudio la descomposición del fosfato tricálcico por el carbonato de sodio en solución acuosa y la transformación inversa.

En el capítulo primero, expongo las opiniones de H. Rose y Malaguti y las objeciones en contra de las ideas del primero.

En el capítulo segundo estudio la estabilidad del sistema y expongo el manual operatorio. En el ca-

pítulo tercero la influencia del tiempo, de la temperatura y de la concentración.

Termino con las conclusiones que me sugiere el estudio teórico y práctico del sistema considerado.

PRIMERA PARTE

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA AFINIDAD Y LAS REACCIONES REVERSIBLES

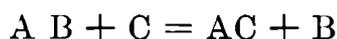
Revisando los trabajos que se refieren á estas reacciones se constata una evolución muy marcada en la concepción, según el espíritu de la época.

En general, el estudio de las relaciones que existen en los sistemas de sales ha preocupado á muchos investigadores. Hasta el año 1775 no se tenía más que una idea vaga de la afinidad química. Existían colecciones de datos numéricos que constituían las tablas de afinidad. Guyton de Morveau estudió las fuerzas de afinidad entre algunos ácidos y bases.

Bergman reunió los conocimientos de su época y estudió el modo de considerar la cuestión. Basándose en datos experimentales llegó á una concepción particular de la afinidad. Tenía en cuenta la temperatura y opinaba que la afinidad de dos cuerpos en las mismas condiciones (afinidad que consi-

deraba como una propiedad invariable para una substancia determinada) era independiente de sus cantidades relativas.

Decía: Cuando un sistema de cuerpos A B es puesto en presencia de C, la transformación se produce si A tiene más afinidad para C que para B.



En esta época en que las teorías mecánicas invadían todos los dominios de la ciencia, Claudio Luis Berthollet emitió una idea completamente opuesta (1).

Estudió con método el asunto y planteó las bases fundamentales de las modernas teorías de la afinidad.

En 1803 (2) introdujo Berthollet la noción de masa química, que hasta entonces no se había tenido en cuenta.

Según Berthollet la intensidad de las transformaciones químicas es proporcional á las masas activas puestas en presencia, y no como decía Bergman invariable para dos cuerpos dados.

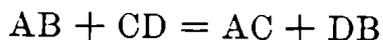
Dedujo Berthollet algunas consecuencias, como la de compensarse una pequeña masa con una gran afinidad y viceversa.

Definía masa química como el producto de la afinidad por la cantidad.

(1) *Investigations sur les lois de la affinité* (1801).

(2) *Statique Chimique* (1803).

Para poner en evidencia sus ideas hizo numerosos trabajos (todos cualitativos) estudiando la acción de los álcalis sobre el sulfato de bario. Demostró que toda reacción entre dos cuerpos AB y CD es reversible según la ecuación



y que el equilibrio establecido entre estos cuatro cuerpos es determinado por las cantidades de sustancia primitiva y por las fuerzas físicas, específicas puestas en juego.

Una reacción puede efectuarse hasta un punto determinado, en el cual las masas de los productos de transformación han aumentado de tal modo que tienen tendencia á recombinarse con una intensidad igual á la del proceso inverso.

La transformación primitiva se cumple totalmente sólo cuando los productos de la transformación son eliminados: ó son insolubles ó volátiles. Cuando los cuerpos que se forman son solubles, como en la reacción del ácido sulfúrico y nitrato de sodio, que es reversible cuando se hace actuar el ácido sobre una solución diluida de la sal, parecía no poder aplicarse la teoría de Berthollet, pero la variación térmica del sistema empleado más adelante verificó el principio para tales casos.

Guldberg y Waage reunieron las ideas de sus an-

tecesores; las asimilaron y las expusieron en una forma clara, poniendo en relieve los principios directrices de las reacciones químicas.

Para Guldberg y Waage la velocidad de las reacciones químicas depende del producto de las masas activas. Masa activa es sinónimo de concentración, siendo la unidad de masa activa la molécula gramo.

El principio de Guldberg y Waage permite hallar una expresión del equilibrio químico.

Siendo p , q , p' , q' las masas activas de los cuerpos A, B, C, D, respectivamente, K el coeficiente de afinidad de los cuerpos A y B, y K' el de los B y C, la velocidad de reacción, ó sea la cantidad de sustancia transformada en la unidad de tiempo estará representada por

$$v = K p q$$

En el sentido opuesto la velocidad será

$$v' = K' p' q'$$

Antes del equilibrio se tendrá

$$V = K p q - K' p' q'$$

Cuando se habrá alcanzado el equilibrio las dos velocidades serán iguales por consiguiente

$$V = K p q - K' p' q' = 0$$

es decir

$$K p q = K' p' q'$$

que es la condición de equilibrio.

Los coeficientes K y K' son los que expresan la afinidad.

Una medida directa de esta fuerza no se conoce actualmente. Thompsen pensó medirla en las manifestaciones de energía que acompañan á las reacciones químicas.

Marcelino Berthelot basándose en las manifestaciones térmicas formuló el principio del trabajo máximo: *Todo cambio químico efectuado sin la intervención de una energía extraña, tiende á la producción del cuerpo ó sistema de cuerpos que desprenden más calor.*

Las medidas termoquímicas pueden servir para valorar la afinidad. La reacción que desprende más calor emplea este exceso en descomponer la otra reacción posible, así que la que subsiste es la que desarrolla mayor cantidad de energía.

Este principio que se verifica por las reacciones químicas exotérmicas no es aplicable á las endotérmicas. Sin embargo Berthelot trató de aplicarlo también á estas últimas, admitiendo una nueva forma de energía, la energía de disgregación, pero la existencia de esta energía no está demostrada, y aún admitiéndola el principio no rige á esta clase de reacciones.

Es también inadmisibles en las transformaciones reversibles, cuando hay en un sentido desprendimiento de calor y absorción en el otro. Evidentemente que en este último la reacción no tendría lugar.

Como en muchas reacciones este principio es exacto puede considerarse como una ley que se verifica en ciertas condiciones, como tantas otras.

Para poner de manifiesto estas condiciones es necesario el concurso de la termodinámica, que permite aclarar cualquier punto acerca de las transformaciones de la energía.

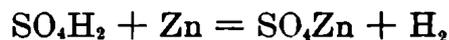
Van't Hoff en su memoria del año 1883 sobre Dinámica Química estudió el problema desde el punto de vista termodinámico. Para él la afinidad química es el *trabajo máximo* producido por una molécula gramo de una sustancia en una reacción. De modo pues que la medida de la afinidad química deducida del trabajo máximo se relaciona directamente á la medida de otras energías mecánica, calorífica, eléctrica, etc.

En general se mide la acción de una fuerza por otra igual y opuesta, presión en el caso de aumento de volumen, fuerza electromotriz cuando hay producción de electricidad, que representan en el límite, cuando la diferencia tiende á cero el trabajo máximo.

En su Dinámica Química expone Van't Hoff una medida mecánica y una medida eléctrica de la afinidad (1). En la primera detiene la acción del ácido

(1) Dynamique Chimique Van't Hoff 1888 pág. 176.

sulfúrico sobre el zinc que tiene lugar según la ecuación



por una presión que se puede medir.

De este modo ha encontrado que cuando la presión ha alcanzado 18 atmósferas no se produce más desprendimiento de hidrógeno, siendo la concentración de la solución ácida 0.13 de la solución normal de ácido sulfúrico y 1.3 de la solución normal de sulfato de zinc. Aumentando la presión el metal se precipita.

Debe tenerse en cuenta que lo que en realidad detiene la reacción no es la presión de 18 atmósferas, porque si esa presión la ejerciera solamente el aire la reacción continuaría. Lo que actúa es la concentración del hidrógeno, que se manifiesta como fuerza expansiva.

Un caso análogo es el de las sales hidratadas. El sulfato de zinc con siete moléculas de agua presenta á 18° una tensión máxima de 8^{m.m}406. Aumentando la presión se produce la transformación inversa.



La fuerza electromotriz en las reacciones que producen electricidad es comparable á la presión en las que aumentan de volumen. Una fuerza electromotriz igual y contraria impedirá la transformación (1).

(1) Van't Hoff. *Dynamique Chimique*, pág. 181. *Mesure électrique de l'affinité*.

Helmholtz introdujo la noción de energía libre, en una forma que encierra el concepto de trabajo máximo de Van't Hoff.

La expresión de la energía libre de Helmholtz en función de la energía total y de la variación de la energía con la temperatura está representada por la ecuación:

$$A = U + \frac{dA}{dT} T$$

A = Energía libre ó afinidad.

U = Energía total.

T = Temperatura absoluta.

Según esta ecuación las reacciones no están regidas por la diferencia de energía total, sino por la energía libre.

En un gran número de casos estas dos cantidades difieren poco; se puede considerar $A = U$ y los resultados pueden tenerse en cuenta, siendo ésta la causa que ha hecho generalizar el principio de Berthelot.

Para $A = U$ (1)

se debe tener $\frac{dA}{dT} T = 0$ (2)

La igualdad (2) subsiste para $T = 0$ ó para $\frac{dA}{dT} = 0$.

Es una de estas condiciones que deben verificarse para que el principio de Berthelot sea exacto.

La primera condición $T = 0$ significa que la reacción tiene lugar á la temperatura del cero abso-

luto, lo que prácticamente no puede ser tomado en consideración.

La segunda condición $\frac{dA}{dT} = 0$ que corresponde á puntos de la curva representativa del fenómeno, donde la derivada es nula, es decir, á máximos ó mínimos, expresa la constancia térmica de la reacción, es decir que no varía el calor de reacción al variar la temperatura, lo que no sucede sino en determinados casos, como ser cuando intervienen cuerpos sólidos en la reacción.

Los valores de $\frac{dA}{dT}$ son por lo general positivos ó negativos.

En las reacciones endotérmicas espontáneas la cantidad U toma un valor negativo y la $\frac{dA}{dT}$ positivo.

La expresión de la energía es en estas reacciones.

$$A = -U + \frac{dA}{dT} T$$

Willard Gibbs, el reformador de la termodinámica, es entre los investigadores el que más ha generalizado estas cuestiones desde el punto de vista puramente teórico.

Los resultados á que él llegó fueron publicados (1874-1878) en una revista de poca circulación, *Las Transacciones de la Academia de Conecticut*, y en una forma poco clara, circunstancias que explican cómo la obra de Gibbs ha permanecido tanto tiempo desconocida (1).

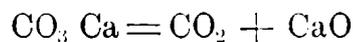
(1) Le Chatelier en 1889 hizo una traducción de las investigaciones de Gibbs sobre: Equilibrio de los sistemas químicos.

Van der Waals presintió la importancia práctica de los trabajos de Gibbs. Bakhuis Roozeboom los aplicó á las investigaciones experimentales sobre los *hidratos gaseosos* y las sales amoniacaes. Desde entonces empezó á tomar incremento la obra de Gibbs y la Regla de las Fases, que expresa el número de variaciones de los sistemas heterogéneos en equilibrio, proporcionó nuevas miras á la Dinámica Química y á la Tecnología.

Es importante la noción de *fase*.

Se llaman fases en un sistema las partes que son separables mecánicamente por sus propiedades distintas y en particular la densidad: dos líquidos no miscibles, un sólido y un líquido, dos sólidos de diferente densidad, etc. No debe confundirse fase con *estado de agregación*.

En el sistema



hay tres fases; dos sólidas, (el carbonato y el óxido de calcio tienen distinta densidad), y una gaseosa, y sólo dos estados de agregación, sólido y gaseoso.

Cada fase puede estar constituida por diferentes sustancias y una misma sustancia puede entrar en diferentes fases. Sean $m'_1 m''_1 m'''_1 \dots$ las cantidades de materia en las fases 1, $m'_2 m''_2 m'''_2 \dots$ en la fase 2, y de una manera general $m'_n m''_n m'''_n \dots$ las cantidades en la fase n. Los índices superiores se re-

fieren á la misma sustancia. Las modificaciones de un sistema consisten en el pasaje de una sustancia de una fase á otra.

Se entiende por *componentes independientes* los cuerpos que por sí solos pueden constituir el sistema. En algunos equilibrios complejos es difícil precisar el número de componentes independientes; hay casos en que se deducen empíricamente y se obtiene casi siempre para los equilibrios estables el número mínimo de estos componentes.

El carácter fundamental de la obra de Gibbs consiste en relacionar los fenómenos del equilibrio químico á los principios de la Termodinámica, limitando en lo posible el número de hipótesis para deducir el mayor número de consecuencias.

Si consideramos un sistema de una sola fase, la energía de este sistema será una función homogénea, de grado 1, de entropía (1) μ ; volumen, v ; y ma-

(1) La noción de entropía ha sido introducida por Clausius. El principio de Carnot es válido para un ciclo cualquiera, pero como la temperatura puede variar á cada instante, no es posible obtener la relación de la cantidad de calor á la temperatura absoluta sino para un elemento del ciclo. Esta relación $\frac{dQ}{T}$ ó en general $\frac{dQ}{\varphi(T)}$ varía á cada

instante y es necesario establecer el valor que tiene para todo el ciclo la integral $\int \frac{dQ}{\varphi(T)}$

Clausius demostró para un ciclo cerrado reversible $\int \frac{dQ}{\varphi(T)} = 0$

El valor de esta integral depende solo de los grandores característicos del estado inicial y final del cuerpo y no de los estados intermedarios. De modo que la función

$\int \frac{dQ}{\varphi(T)} = F(p, v) = \mu$ expresa un grandor específico para cada cuerpo, cuya varia-

ción depende de los estados extremos y no de las transformaciones. Esta función es lo que Clausius llama *entropía* y representa la suma de todas las transformaciones de energía que han tenido lugar en el cuerpo. En esta expresión se consideran como positivas las cantidades dQ de calor transmitido al cuerpo y como negativas las que él cede.

sas m_1, m_2, \dots, m_n , de las diversas sustancias de que está compuesta la fase.

Estos elementos son necesarios y suficientes para definir el estado del sistema.

La expresión de la energía será (2)

$$U = f(\mu, v, m_1, m_2, \dots, m_n)$$

siendo f una función homogénea y de grado 1 de las variables de que depende.

Se puede establecer:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \mu} d\mu + \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial m_1} dm_1 + \dots$$

pero $\frac{\partial U}{\partial \mu} = T$

y $\frac{\partial U}{\partial v} = p$

T y p representan la temperatura absoluta y la presión de la fase considerada.

$\frac{\partial U}{\partial m_1} = P_1$, $\frac{\partial U}{\partial m_2} = P_2$, etc., representan los potenciales químicos.

Este potencial químico de la energía química no es otra cosa que la expresión de la afinidad.

Este potencial químico está en íntima relación con la energía libre, por intermedio de los pesos que entran en combinación.

Para que un fenómeno químico tenga lugar es

(2) «Les Principes» Jean Perrin, pág. 234. Energie, entropie potentiel d'une phase.

necesario que haya una diferencia de potencial químico.

La división de las transformaciones en transformaciones reversibles y transformaciones irreversibles tiene un rol muy importante en la Físico Química.

Es difícil caracterizar de una manera simple y al mismo tiempo general estas dos clases de transformaciones (1).

Se llama transformación reversible una modificación que pueda tener lugar en los dos sentidos:



Del estado $AB + CD$ al estado $AD + CB$, y del $AD + CB$ al $AB + CD$, pasando por los mismos estados intermediarios que deben presentarse en los dos casos, pero en orden inverso.

Esta clase de transformaciones se indican con el signo \rightleftharpoons , el cual indica que según las circunstancias el proceso tiene lugar en una ó en otra dirección.

Cuando estas dos transformaciones en sentido contrario tienen la misma intensidad se ha alcanzado el equilibrio en el sistema considerado.

Los equilibrios químicos son del todo compara-

(1) Ver Jean Perrin.—Les Principes. Les transformations réversibles, pág. 131.
C. D. Chwolson.—Traité de Physique. Les notions de réversibilité et irréversibilité

bles con los equilibrios físicos, no así con los mecánicos.

Todo equilibrio mecánico se nos presenta, hasta donde nos es posible penetrar la naturaleza íntima de los fenómenos mecánicos, como un equilibrio puramente estático. Un equilibrio físico, por el contrario, tiene en general un carácter dinámico; de aquí su semejanza con los equilibrios químicos que forman la importante rama de la Físico Química denominada Dinámica Química.

Algunos autores, sin embargo, y entre ellos Rey-
cler, Perrin, etc., clasifican los equilibrios químicos en Estática Química.

Un ejemplo de equilibrio es una solución acuosa saturada de una sal con la sal sólida en presencia.

Si lo consideramos como un equilibrio estático tenemos que suponer que la sal sólida se encuentra en presencia de la solución saturada sin ningún intercambio entre ambas. Considerándolo como un equilibrio dinámico podemos interpretar de otro modo: la sal sólida en contacto con su solución saturada cede á esta solución en la unidad de tiempo tantas moléculas, como en la misma unidad de tiempo, se separan de la solución.

•La disolución de un cuerpo sólido en un líquido, una sal en el agua, por ejemplo, es un fenómeno reversible cuando la solución es á cada instante saturada. La transformación designada comunmente

con el nombre de disolución es siempre irreversible; es acompañada por la modificación independiente, también irreversible, constituida por la difusión de la substancia disuelta en la solución. El grandor característico del estado de la solución, la *concentración*, queda indeterminado del mismo modo que la temperatura y la presión en otras transformaciones irreversibles. «El fenómeno de la disolución tiene lugar de una manera reversible cuando se realiza en las condiciones siguientes: en el fondo de un vaso cilíndrico cerrado por un pistón móvil se encuentra por ejemplo una sal seca; el espacio entre la sal y el pistón está ocupado por vapor de agua, cuya tensión es la que posee el vapor de una solución saturada de sal á la temperatura del sistema. Cuando se baja el pistón, manteniéndose constante la temperatura del vaso, se forma una solución saturada. Levantando el pistón el sistema vuelve á su estado primitivo». (1).

«Todos los fenómenos de difusión, en los cuerpos al estado líquido, sólido ó gaseoso son irreversibles».

«Todas las transformaciones que se producen á partir de un estado de equilibrio inestable del sistema, son irreversibles. Así sucede en las solidificaciones de los líquidos sobrefundidos y en las solu-

(1) C. D. Chwolson.—Traité de Physique, T. III, pág. 454.

ciones sobresaturadas, en las transformaciones alotrópicas que no se efectúan á la temperatura propia de la modificación, por ejemplo el pasaje del estaño metálico ordinario al estaño gris pulverulento á baja temperatura. Este último fenómeno sería reversible si tuviera lugar á la temperatura de transformación que es más ó menos 20°.

El equilibrio es la condición de reversibilidad. El equilibrio es una condición necesaria pero no siempre suficiente de la reversibilidad de una modificación. En las transformaciones de movimiento en calor se produce un equilibrio sin ser la transformación reversible.

La definición de P. Duhem de transformaciones reversibles es precisa: (1) una transformación reversible es el límite común á dos series de transformaciones realizables en sentido inverso.

Consideremos una modificación por la que un sistema pasa de un estado inicial A á un estado final Z por una serie continua de estados intermediarios B, C, ..., X, Y. El sistema pasa por todos estos estados sin detenerse, sucesivamente de uno de ellos al siguiente.

Ninguno de estos estados es pues un estado de equilibrio, hasta no llegar á Z.

Observar los estados de equilibrio en los dos sen-

(1) P. Duhem. *Thermodynamique et Chimie* p. 75.

tidos se llama hacer sufrir al sistema la modificación reversible en el sentido directo ó en el inverso.

Las transformaciones que dan lugar á equilibrios químicos son las incompletas.

•

SEGUNDA PARTE

DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL FOSFATO DE CALCIO POR EL CARBONATO DE SODIO

CAPITULO I

La transformación que ha servido de base al presente estudio es una transformación incompleta. Sólo una parte del fosfato tricálcico es descompuesto por el carbonato de sodio.

He interpretado el fenómeno como debido á la reversibilidad de la reacción y experimentalmente la he determinado.

Tratando carbonato de calcio por una solución de fosfato de sodio á la temperatura de ebullición y también á la temperatura ordinaria se forma fosfato de calcio. Disolviendo el precipitado en ácido clorhídrico y tratando por cloruro de amonio y amoniaco vuelve á precipitar el fosfato de calcio, blanco de aspecto gelatinoso.

Seguiré aquí el plan que he indicado en la introducción; esto es: determinar el límite de las dos transformaciones inversas y estudiar la influencia de la temperatura, del tiempo y de la concentración en el sistema considerado.

Antes de entrar en materia es importante, dada la autoridad que representa H. Rose, conocer su opinión respecto de esta reacción.

Dice H. Rose en su obra: (1) «La descomposición completa del fosfato de calcio no tiene lugar en parte por la dificultad que se experimenta en descomponer por el carbonato alcalino la sal doble de fosfato alcalino y fosfato de calcio, en parte á causa de la formación de una combinación doble de fosfato de cal y carbonato de cal».

Más adelante dice: «Es difícil obtener los fosfatos dobles á un gran estado de pureza. Esto depende en parte de la cantidad de carbonato alcalino empleado. Si se emplea muy poco carbonato alcalino, se obtiene la combinación al estado de mezcla con un exceso de fosfato térreo. Si se emplea una gran cantidad de carbonato alcalino, se puede operar una descomposición parcial de la sal doble formada, y esta última contiene una cantidad más ó menos grande de carbonato térreo. La composición de la combinación insoluble depende del lavaje más ó

(1) *Traité complet de Chimie Analytique. Edition Française originale (1859). Tomo I, páginas 544, 547.*

menos prolongado con el agua que ha podido modificarla más ó menos. Se obtienen estas combinaciones dobles tan puras como es posible cuando se mezcla íntimamente un peso equivalente de fosfato térreo con un peso equivalente de carbonato alcalino, calcinando hasta que no haya más pérdida de peso, pero no más tiempo. De este modo la masa calcinada no funde. Se la trata por agua caliente y se lava con agua caliente».

«En la combinación doble de fosfato de cal y carbonato de cal, y que es de la misma especie que la que se encuentra en los huesos, las dos sales están combinadas con una tal afinidad que resisten á la descomposición por medio de disoluciones de carbonato alcalino».

«Si se emplea la disolución de carbonato alcalino á la temperatura ordinaria y no á la ebullición la descomposición es casi completa. Por consiguiente, una solución de fosfato de sodio no actúa sobre el carbonato de cal á la temperatura ordinaria».

Los conocimientos que actualmente tenemos sobre las reacciones químicas nos inducen inmediatamente á no opinar como H. Rose.

Admitir que el fosfato de calcio está unido al carbonato de calcio con una *tal afinidad*, como dice Rose, hasta el punto de llamarla combinación, no está de acuerdo con las ideas de la época presente.

El no indica porque es una combinación y no una mezcla, dice sólo que es una combinación de la misma especie que la que se encuentra en los huesos, pero hasta ahora no sabemos si el fosfato de calcio y carbonato de calcio están en los huesos bajo la forma de una mezcla ó de una combinación.

La otra de las causas que indica Rose por la que la descomposición del fosfato de calcio no es completa, es la formación de un fosfato doble de sodio y de calcio, que lo compara al fosfato amónico magnésico y que como éste no es descompuesto por el carbonato de sodio. Este fosfato doble de sodio y de calcio tiene la particularidad, según Rose, de ser modificada su composición por el mayor ó menor número de lavajes.

Tampoco nos parece lógico admitir que pueda modificarse la composición de un cuerpo porque se lave más ó menos veces.

A priori he pensado que lo que sucedía era lo siguiente: cuando se lava pocas veces queda en el precipitado fosfato de sodio en una cierta cantidad. Aumentando el número de lavajes esta cantidad disminuye y en los análisis encontraba una menor cantidad de sodio que hacía creer que la composición había variado.

A pesar de estas objeciones he seguido el método indicado por H. Rose para obtener estos fosfatos dobles.

Mezclé perfectamente cantidades equimoleculares de fosfato tricálcico y carbonato de sodio, calciné hasta constancia de peso, traté por agua caliente, filtré y lavé el precipitado con agua caliente hasta que las aguas de lavaje no dieran más la reacción del ácido fosfórico con nitromolibdato de amonio y analicé el residuo.

Después de separar el fósforo y el calcio dosé el sodio al estado de sulfato de sodio. Obtuve en varios ensayos cantidades que oscilaban entre 1 y 1½ por ciento. La variación de los resultados coincidía con la variación del número de veces que había lavado el precipitado.

En un ensayo que empleé 250 centímetros cúbicos de agua para lavar el precipitado, obtuve 3.13 por ciento de sodio y en los demás ensayos que empleaba un litro de agua, más ó menos, la cantidad de sodio encontrada no llegó en ningún caso á 2 por ciento.

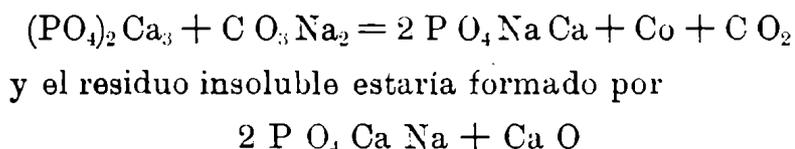
Estas cantidades no pueden ser tenidas en cuenta como peso de combinación.

Admitiendo un fosfato doble de la composición representada por la fórmula



que es análogo al fosfato amónico magnésico debería encontrar teóricamente 14.55 por ciento de sodio. Esto sería en el caso de que el residuo insoluble estuviese constituido por el fosfato doble com-

pletamente puro, pero, según Rose, se encuentra sólo tan puro como es posible obtenerlo. Se podría interpretar la reacción que indica H. Rose por la ecuación:



Según esta composición debería encontrar teóricamente 12.36 por ciento de sodio.

Como vemos estas cifras distan mucho de las halladas experimentalmente.

La pequeña cantidad de sodio que encuentro en la parte insoluble puede considerarse como una combinación de las llamadas de adsorción (1), y coincide con el hecho de que su composición es modificada por el mayor ó menor número de lavajes como dice H. Rose:

Es difícil establecer si la sal doble fosfato de calcio y carbonato de calcio es una mezcla ó una combinación. Es la misma pregunta: si en los huesos el fosfato de calcio y carbonato de calcio están mezclados ó combinados.

He creído útil para dilucidar el punto dosar el anhídrido carbónico, si hay siempre una relación constante puede tratarse de una combinación, si

(1) Un caso común de tales combinaciones se nos presenta en las soluciones coloidales: los gránulos contienen siempre parte de la solución en que se han formado.

existo en proporciones variables evidentemente que se trata de una mezcla, á no ser que tengamos en cuenta las combinaciones en proporciones múltiples.

Los análisis de anhídrido carbónico me han dado proporciones variables lo que me induce á creer que se trata de una simple mezcla.

Estos motivos y la existencia de un límite de transformación son los que no me permiten admitir la interpretación de Rose.

Malaguti interpreta el fenómeno de un modo que está de acuerdo con mis observaciones experimentales. Hace entrar esta reacción en la categoría de las reacciones incompletas limitadas por el fenómeno inverso de recombinación parcial de las sales formadas.

He encontrado (1) que dan como máximo para la transformación fosfato trisódico y carbonato de calcio 39.21 por ciento, pero su experimento es después de 4 horas, y después de este tiempo la descomposición continúa, aunque más lentamente.

Separando el fosfato de sodio formado, en la transformación fosfato de calcio y carbonato de sodio, la transformación nunca es completa aunque se agreguen nuevas cantidades de carbonato de sodio. Esto se explica porque cada vez la transformación

(1) Kraut Gmolin.

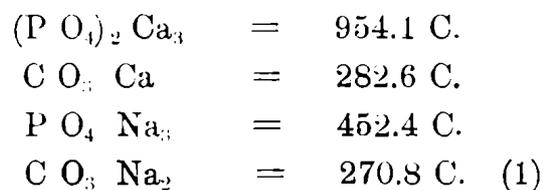
se detiene en el mismo estado de equilibrio; se transforma en el primer ataque un 5 por ciento, en el segundo un 5 por ciento de la cantidad que queda y así sucesivamente. La transformación completa tendría lugar sólo en el infinito.

CAPITULO II

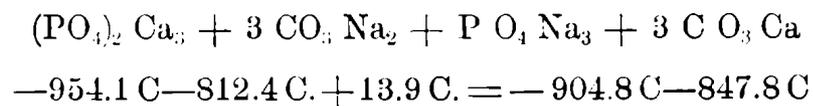
En el estudio de los sistemas reversibles es importante conocer cuál de los dos pares de sales es más estable.

La regla de Berthelot nos indica que el par fosfato de calcio y carbonato de sodio es más estable que el par carbonato de calcio y fosfato de sodio.

Conociendo los calores de formación de las cuatro sales:



podemos escribir la ecuación termoquímica:



(1) Estas cifras han sido sacadas del «Memento du Chimiste» 1907, pág. 138.

Como se ve la formación del sistema fosfato de calcio y carbonato de sodio corresponde á una mayor tonalidad térmica, excede en 13.9C que indica que es más estable.

Por vía química hemos comprobado este resultado teórico.

Mezclando cantidades equimoleculares de fosfato de calcio y carbonato de sodio y agua un 5 por ciento más ó menos del fosfato de calcio se transforma.

Mezclando cantidades equimoleculares de fosfato trisódico y carbonato de calcio un 95 por ciento del carbonato de calcio se transforma.

Manual operatorio:

He empleado para los ensayos sales purísimas de Merck.

Las temperaturas á que he hecho las experiencias, 15, 30, 42 y 90° se han obtenido en la forma siguiente: Con una estufa eléctrica he llevado á cabo los ensayos á 30° y á 42° C.

Con un baño maría, que oscilaba entre 90° y 92° C regulado convenientemente los que indico á 90° C.

La temperatura de 15°, á la temperatura ambiente de una habitación que no estaba expuesta á variaciones bruscas. Las observaciones diarias acusaban 14 á 15° C.

En cuanto á los recipientes de análisis se han presentado ciertas dificultades.

En los primeros ensayos efectuados en vasos de vidrio observaba al agregar á las soluciones ácido clorhídrico (para dosar fosfatos, al estado de fosfato amónico magnésico) que se formaba un abundante precipitado, blanco, de aspecto gelatinoso.

Como el fenómeno se repitió en cada ensayo, resolví analizar el precipitado y comprobé que se trataba de sílice. Esto concordaba con el hecho de que los vasos perdían líquido.

Este ataque del vidrio lo he interpretado como una acción del carbonato de sodio que en solución se hidroliza y la soda formada disuelve la sílice formando silicato de sodio.

Para verificar esta interpretación he hecho experimentos con soluciones de diversa concentración de carbonato de sodio y fosfato de sodio y he observado que casi todos los vidrios son atacados con mayor ó menor energía.

Como esto era un gran inconveniente, no sólo porque la presencia de la sílice incomoda en el dosaje del fósforo, sino porque debía tenerlo en cuenta y hacer intervenir un nuevo factor en el sistema lo que trae una serie de complicaciones, resolví subsanar todas estas dificultades empleando recipientes de plata.

En mis experiencias para hallar el límite de las dos transformaciones en sentido inverso he empleado cantidades equimoleculares de las sales.

Cuando estudio en los capítulos que siguen la influencia de la concentración hago variar la concentración de la fase líquida, manteniendo constantes la temperatura y el tiempo.

Para observar la influencia de la temperatura, mantengo constante la concentración y el tiempo.

Para observar la influencia del tiempo, que nos da una idea de la velocidad de la reacción hago permanecer constante la concentración y la temperatura y vario la duración de la experiencia.

—

CAPITULO III

INFLUENCIA DEL TIEMPO, DE LA TEMPERATURA Y DE LA CONCENTRACIÓN

A.—INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA

En la primera parte teórica he señalado la gran importancia de la regla de las fases y esbozado los principios generales en que se funda.

Aplicémosla al caso particular de la acción del carbonato de sodio sobre el fosfato tricálcico en presencia del agua.

La reacción está representada por la ecuación

$$(P O_4)_2 Ca_3 + 3 C O_3 Na_2 = 2 P O_4 Na_3 + 3 C O_3 Ca$$

Si en un vaso se introduce una cantidad de fosfato tricálcico y una solución de carbonato de sodio, la reacción tendrá lugar, se formará carbonato de calcio y fosfato de sodio que quedará en solución;

tendremos así un sistema constituido por cuatro fases homogéneas:

1.º—Una fase sólida formada por fosfato tricálcico.

2.º—Una fase sólida formada por carbonato de calcio.

3.º—Una fase líquida constituida por una solución de carbonato de sodio y fosfato de sodio.

4.º—Una fase gaseosa constituida por vapor de agua.

La fase gaseosa formada por vapor de agua no interviene químicamente en el sistema, así que podemos no tenerla en cuenta.

Entre los factores de acción también podemos suprimir la presión de la fase gaseosa y líquida.

El número de componentes independientes es tres: fosfato tricálcico, carbonato de sodio y agua. Como factores de acción tendremos sólo en cuenta la temperatura.

La expresión clásica de la regla de las fases

$$V = n + m - \varphi$$

en la cual n indica el número de componentes independientes, m el número de factores de acción de orden físico que actúan sobre el equilibrio, y φ el número de fases, nos permite calcular la variación de nuestro sistema.

$$V = 3 + 1 - 3 = 1$$

que expresa que el equilibrio estudiado es monovariante, ó sea que es posible variar uno de los factores de acción sin alterar el equilibrio. Para cada temperatura corresponderá una composición distinta y un equilibrio particular.

He verificado prácticamente estas previsiones teóricas, determinando la composición de una de las fases á distinta temperatura. En la fase líquida he dosado el fosfato de sodio formado que corresponde al fosfato de calcio transformado.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Temperatura 15° C.

Tiempo en horas	Fosfato de calcio transformado
1	% 0.145
5	» 0.520
238	» 1.745
547	» 1.700

Temperatura 30° C.

Tiempo en horas	Fosfato de calcio transformado
236	% 2.084
384	» 2.103
547	» 2.099

Temperatura 42° C.

Tiempo en horas	Fosfato de calcio transformado
16	% 1.876
23	» 1.977
423	» 2.297
812	» 2.265

Temperatura 90° C.

Tiempo en horas	Fosfato de calcio transformado
1	0.0 1.090
2	» 2.456
5	» 2.640
21	» 3.752
73	» 3.845
91	» 4.005
238	» 4.777
573	» 5.155
812	» 5.009

He verificado algunos ensayos por fusión obteniendo los siguientes resultados:

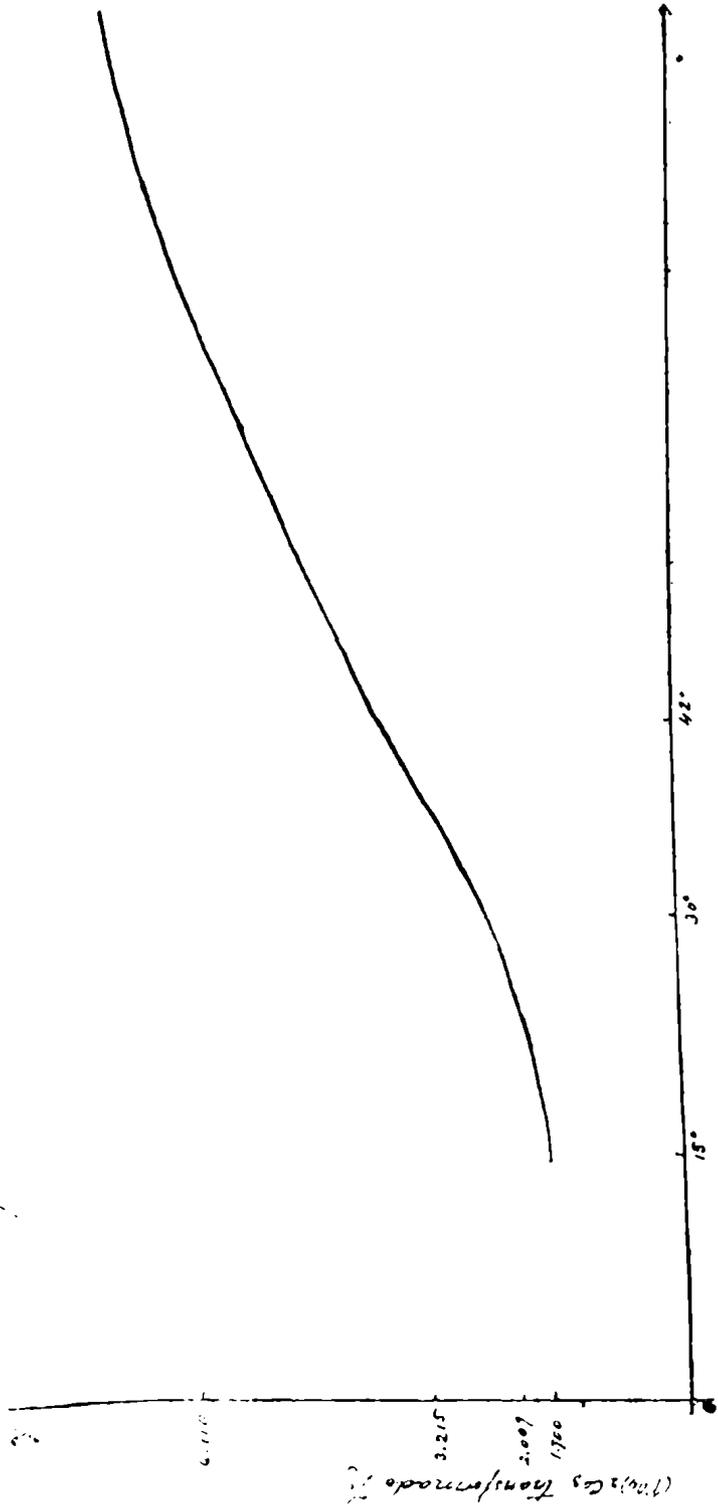
Tiempo en minut.	Fosfato de calcio transformado
30'	» 37.761...15.083
40'	» 37.601...14.999

Las cifras de la primera columna se han obtenido fundiendo un gramo de fosfato tricálcico con 10 gramos de carbonato de sodio. La de la segunda con cantidades equimoleculares.

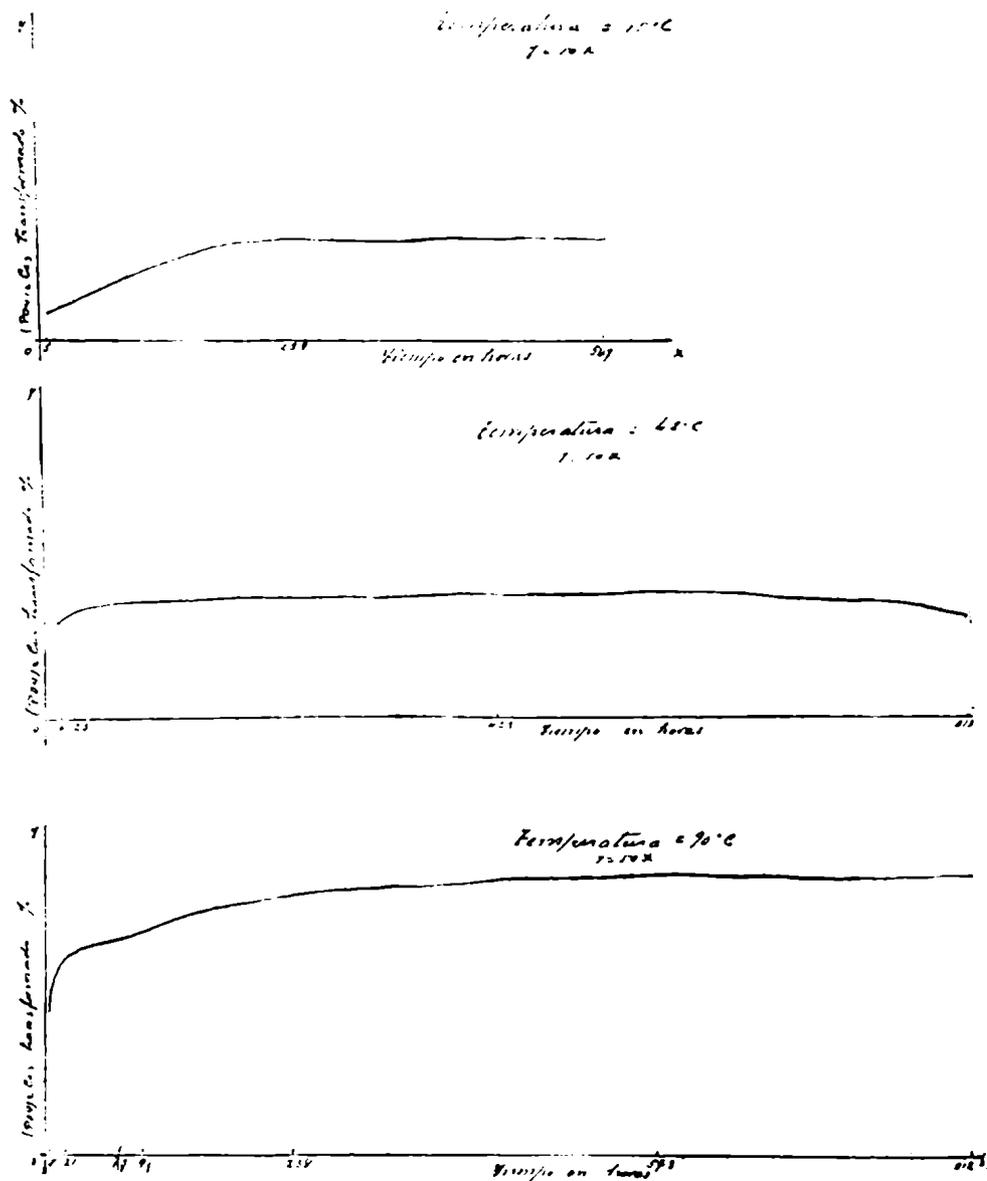
Como puede observarse, con un exceso de carbonato de sodio se transforma por fusión más del doble que empleando cantidades equimoleculares.

En cuatro primeras series de experiencias, en solución acuosa, he mantenido constante la temperatura y la concentración; la variable es el tiempo.

Influencia de la temperatura



INFLUENCIA DEL TIEMPO Á DISTINTAS TEMPERATURAS



Gráficamente podemos representar la influencia de la temperatura y del tiempo.

Las curvas construidas para cada temperatura, tomando como abscisas el tiempo que dura la experiencia (en horas) y como ordenadas la cantidad de fosfato de calcio transformada, son las siguientes:

De la observación de los datos experimentales y de las curvas que representan gráficamente los resultados se pueden sacar las conclusiones parciales siguientes:

1.º La cantidad de fosfato tricálcico transformado, ó lo que es igual, la concentración de fosfato de sodio en la solución es distinta para cada temperatura.

Por la regla de las fases ya habíamos previsto que se trataba de un sistema monovariante.

2.º Para las mismas concentraciones las proporciones de fosfato de sodio aumentan cuando la temperatura se eleva. Esta variación persiste en el límite, y demuestra que hay manifestaciones térmicas en el sistema.

La ley del desplazamiento del equilibrio con el factor temperatura nos permite inducir que la formación del fosfato de sodio se produce con absorción de calor.

B). INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN

El principio de la acción de las masas de Guldberg y Waage no es más que un caso particular de

Tendremos

$$a = 1, \quad a' = 0$$

sustituyendo en (1)

$$\frac{x}{1-x} = C \quad (2)$$

Analizando soluciones que han alcanzado el equilibrio á una temperatura constante de 90° C, hallamos la siguiente composición:

	P O ₄ Na ₃	C O ₃ Na ₂
%	5.449	96.478

Aplicando la fórmula (2) obtenemos la relación siguiente:

$$\frac{5.449}{100 - 96.478} = \frac{5.449}{3.522} = 1.534$$

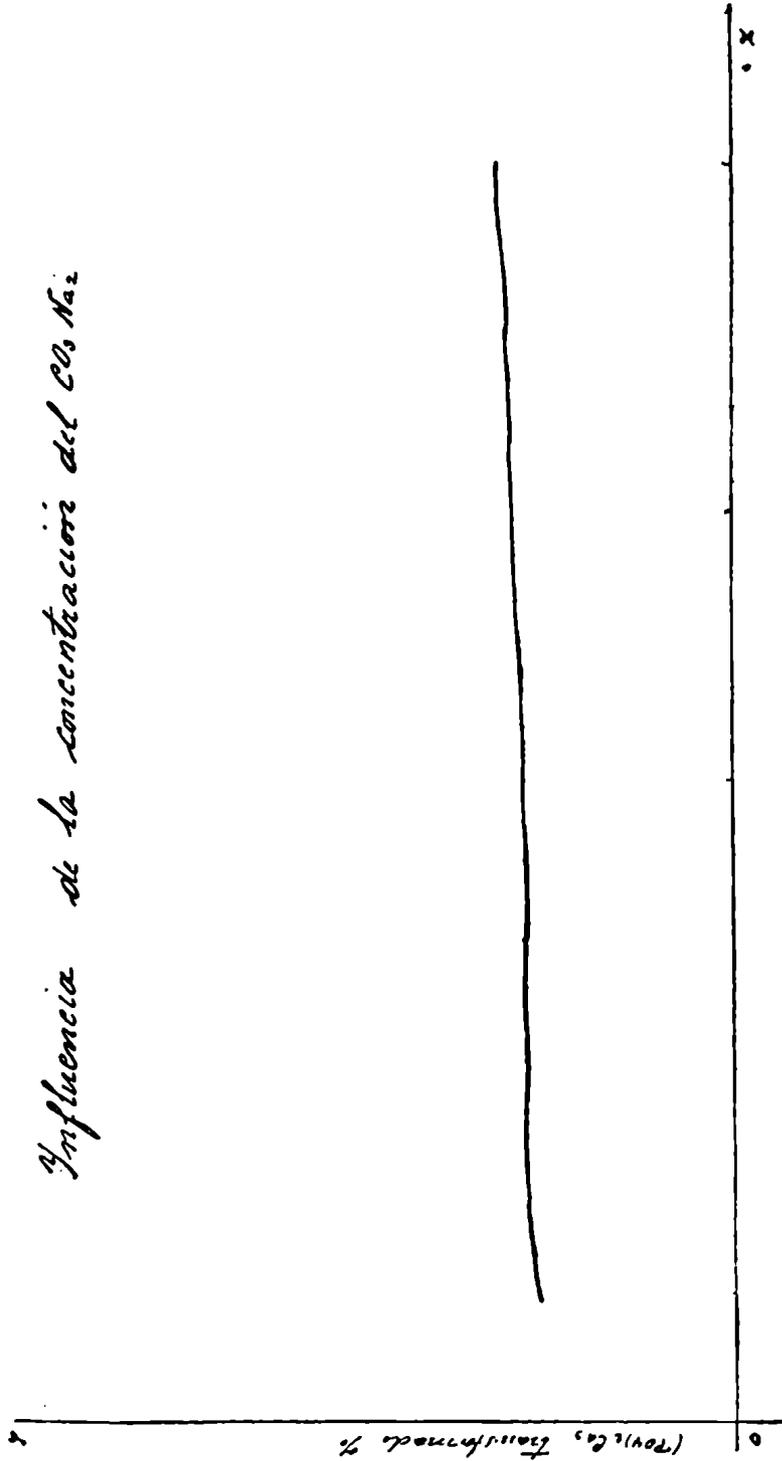
Conociendo esta constante se puede determinar la cantidad x que ha entrado en combinación, sin hacerlo experimentalmente.

Con el objeto de observar la influencia de la concentración en el sistema fosfato de calcio y carbonato de sodio he aumentado progresivamente la cantidad de este último manteniendo constante la temperatura y el tiempo.

El resultado de las experiencias efectuadas á la temperatura de 90° C. y durante un tiempo igual de 812 horas es el siguiente:

$\text{C O}_3\text{Na}_2$ %	$(\text{P O}_4)_2 \text{Ca}_3$ transformado %
3.18.....	5.155
15.90.....	5.265
22.26.....	5.510
31.00.....	6.110

Podemos representar gráficamente la influencia de la concentración del carbonato de sodio en la transformación del fosfato de calcio. La curva está construida tomando por abscisas las concentraciones del carbonato de sodio y por ordenadas la cantidad de fosfato de calcio transformado.



Influencia de la concentración del CO₂ M. %

Concentraciones de las soluciones de CO₂ M. %

CONCLUSIONES

De lo expuesto se pueden sacar las conclusiones generales siguientes:

1.º El sistema

$(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3 + 3 \text{CO}_3 \text{Na}_2 = 2\text{PO}_4 \text{Na}_3 + 3\text{CO}_3 \text{Ca}$
es reversible.

2.º El par de sales $(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3 + \text{CO}_3 \text{Na}_2$ es más estable que el par $\text{PO}_4 \text{Na}_3 + \text{CO}_3 \text{Ca}$. Mis investigaciones experimentales y el principio del trabajo máximo de Berthelot están de acuerdo.

3.º La descomposición del fosfato tricálcico por el carbonato de sodio en solución acuosa aumenta con la temperatura. Esta influencia se manifiesta también en el límite, lo que nos indica que debe haber manifestaciones térmicas en el sistema considerado.

4.º La concentración del carbonato de sodio tie-

ne poca influencia en la transformación del fosfato de calcio.

5.º Las anomalías observadas en la disgregación del fosfato de calcio por el carbonato de sodio se deben á la reversibilidad de la reacción.

6.º Las combinaciones dobles, á que hace alusión H. Rose para explicar estas anomalías, no existen. Se trata simplemente de combinaciones de adsorción.

ANGELES DELMON

Septiembre de 1911.

Buenos Aires, Septiembre 16 de 1911.

Pase á la Comisión Examinadora núm. 24, para que se sirva estudiar la presente tesis.

SARHY
Decano.

Pedro J. Coni
Secretario

En la ciudad de Buenos Aires, á diez y nueve días del mes de Septiembre de mil novecientos once, la Comisión Examinadora respectiva procedió á examinar la tesis presentada por la exalumna Angeles Delmón para optar al grado de Doctor en Química y resolvió aceptarla.

H. DAMIANOVICH

G. F. SCHAEFER

E. HERRERO DUCLOUX

JULIO J. GATTI

CRISTOBAL M. HICKEN

F. W. GÁNDARA
