

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de las soluciones : hidrólisis del cloruro de zinc

Sordelli, Alfredo

1912

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:

Sordelli, Alfredo. (1912). Contribución al estudio de las soluciones : hidrólisis del cloruro de zinc. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0077_Sordelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Sordelli, Alfredo. "Contribución al estudio de las soluciones : hidrólisis del cloruro de zinc". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1912.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0077_Sordelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO
DE LAS SOLUCIONES
Hidrólisis del Cloruro de Zinc

TESIS

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA
POR EL EX ALUMNO

ALFREDO SORDELLI

de la Oficina Química Nacional

A handwritten signature, possibly 'M. Sordeelli', is written over a circular stamp. The stamp contains some illegible text, likely a library or archival mark.

BUENOS AIRES
IMPRENTA TRAGANT - CALLE BELGRANO, 438 AL 472
1912

PADRINO DE TESIS

DOCTOR HORACIO DAMIANOVICH

4

A LOS MfOS

-

INTRODUCCIÓN

El presente estudio, que constituye solamente el esbozo de una investigación más prolija, ha sido motivado por el examen del fenómeno que se observa cuando se añade agua á las soluciones de Cl_2Zn .

Este estudio ya ha sido hecho por M. F. Perrot, quien admite que la precipitación de la sal básica es debida á la descomposición hidrolítica del cloruro de zinc. Esta interpretación que se halla consignada en los tratados de química inorgánica, me indujo á creer que la solución del problema era fácil y que si había dificultades serían debidas á la experimentación. Pero como esta afirmación no es exacta, surgieron muchas dificultades que me impidieron dar al estudio toda la amplitud que deseaba.

Los estudios de la hidrólisis propiamente dicha, han sido realizados por H. Ley, midiendo la velocidad de inversión de la sacarosa, y por Denham determinando el potencial de un electrodo de hidrógeno. La investigación que he realizado no es nueva, pero he tratado de hacer un estudio de conjunto, que aun no se había efectuado. Sin embargo, no he podido terminarlo satisfactoriamente debido á las dificultades que he mencionado.

El presente trabajo, realizado en el Laboratorio de Físico-Química, ha sido dividido en la siguiente forma:

PRIMERA PARTE

I Capítulo. — Vista de conjunto de las teorías de las soluciones.

II Capítulo. — La hidrólisis.

III Capítulo. — Métodos de reconocimiento y medida de la hidrólisis.

SEGUNDA PARTE

I Capítulo. — Aplicación de la ley del desplazamiento del equilibrio por la concentración y la temperatura.

II Capítulo. — Aplicación de la Regla de las Fases.

Debo hacer el homenaje de mi gratitud á todos los que han sido mis profesores y que desde la cátedra ó como amigos han contribuído á modelar mi espíritu.

Siento la satisfacción de poder exteriorizar mi profundo agradecimiento al Dr. Horacio Damianovich, que no ha cesado de prodigarme sus consejos.

Al doctor Federico Bade, jefe del Laboratorio de Química, debo agradecerle todas las atenciones que ha tenido.

Al Director de la Oficina Química Nacional, don Agustín Barbagelata y al Subdirector de la misma, don. Marcos Gutiérrez, mi agradecimiento por las facilidades que me han dado para la ejecución del presente trabajo.

PRIMERA PARTE

CAPÍTULO I

Vista de conjunto de las teorías de las soluciones

De acuerdo con el plan trazado para el presente trabajo, expondré, en primer término, en forma rápida, las teorías actuales acerca de la constitución de las soluciones. No pretendo, al hacer esto, más que satisfacer un deseo íntimo de poder verlas reunidas con sus puntos de contacto y sus divergencias y dominándolo todo, deslumbrando por su verdad, lo relativo, muy relativo de la verdad de que quieren ser reflejo.

En realidad, este carácter común á toda verdad científica se ha desarrollado inucho en lo que se refiere á la teoría de las soluciones, y tanto que no es extraño ver grandes divergencias originadas por la necesidad de explicar un hecho con tal ó cual de las teorías, que llegan hasta impugnar los principios fundamentales en que se basa.

Época de evolución, llamada revolución, y tal es la

nuestra, en que se destruye construyendo, es época feliz y sobre todo interesante para el que en la lid entra y se dispone en caballeresca actitud á defender sus convicciones y permitáseme añadir creencias, por cuanto entran en más de lo que nos imaginamos ó nos confesamos en nuestras convicciones científicas.

Considerada la aparición de una teoría en cualquier orden de ideas, el movimiento que en torno de sí provoca, la cantidad de labor á que sirve de bandera, el enjambre de investigadores que alienta ya como sus paladines ó como enemigos, la actividad intelectual que incita, y en fin la vida de juventud que la acompaña, hacen que dominen si es cierta y que no se la desprecie si es falsa.

Tal es, afortunadamente, el concepto más generalizado acerca de las hipótesis y de su valor, que, aunque relativo, es muy grande, no obstante los que pretenden resolver todo problema del universo sin hipótesis, cuando comienzan por suponer aplicables al universo entero la subjetivación de fenómenos de nuestro pequeño planeta, sol de los geocéntricos de ayer y de los de igual especie de hoy.

Consideraré las teorías de las soluciones en el siguiente orden:

1.º Teoría Osmótica.

2.º Teoría de la Disociación Electrolítica.

Basta leer las definiciones, por así decir, de todas estas teorías, para notar inmediatamente «su punto de contacto» en admitir, sin ninguna ambigüedad, el límite de divisibilidad de la materia, llegando á ser todas ellas aplicaciones de la hipótesis de Avogadro á las mezclas homogéneas y en especial á las mezclas líquidas.

Sentando este precedente importante, definiremos, antes de entrar en materia, lo que es una solución.

Cuando dos ó más cuerpos, ó con más exactitud, cuando dos ó más especies químicas pueden dar una mezcla homogénea, constituyen una solución verdadera. Esta definición trae aparejadas varias otras, además de unas cuantas dificultades. La definición de especie química puede darse aceptando la teoría atómica que nos lleva á la constitución de la

partícula más pequeña, la que una vez establecida nos es fácil llevarla por una simple integración á la composición del cuerpo puro. Y aquí una pregunta: ¿Puede definirse como especie química un cuerpo constituído por una fase en el que se encuentre un equilibrio $2M = M_2$, siendo M la constitución de la partícula más pequeña? Tal es el caso de una gran cantidad de cuerpos que pueden presentarse en formas polímeras; y no sólo cuerpos simples sino compuestos, que se nos presentan como «combinaciones moleculares, que modifican las propiedades que se suponen en el «cuerpo puro», sin embargo paréceme que debe considerarse al cuerpo en este caso como un cuerpo puro (I el Ozono?)

Perrín (1) define «Si una fase resiste á todo procedimiento de fraccionamiento empleado, sólo entonces podemos decir que esta fase es «pura» y luego, «cuando se cambia la presión y la temperatura de una fase pura siempre que no se pase de ciertos límites, la nueva fase obtenida es pura todavía».

Se llama «cuerpo puro» la substancia que forma una cualquiera de las fases que se pueden obtener á partir de una fase dada.

Admitido ya el concepto de cuerpo puro pasemos á ocuparnos de lo que entendemos por mezcla homogénea.

Es innecesario repetir que no es el carácter de la ciencia, el domágico; mas, por mi satisfacción, al ocuparme de estos detalles que parecen y son pequeñeces, me place mostrar, en lo que está á mi alcance, la relatividad de todo ello.

Si admitimos, como admito, la teoría atómica, la palabra «homogénea» referida á la materia, sólo tiene sentido al aplicarse al átomo y al éter inter-atómico, (siempre que no se admita la constitución atómica de este último). Siendo así, no nos es posible hablar de cuerpo homogéneo y menos de «mezcla homogénea» dado que, ya la teoría fundamental, supone una heterogeneidad.

Pero si no tememos pecar por «no académicos» la dificultad desaparece, con referir únicamente nuestra definición

(1) Perrin Chimie Physique «Les Principes.»

á los medios «objetivos» de que disponemos para ello; y así como el Universo se agranda con el perfeccionamiento de la «óptica técnica», la «homogeneidad» dejará de vestir á muchas mezclas como dejó á las soluciones coloidales, y nos conformaremos con estudiar como homogéneas todas aquellas de las que no podamos decir que son heterogéneas.

Y, terminaré con Perrín, «que debemos recordar que no se tiene jamás el derecho de decir que un cuerpo es homogéneo de una manera absoluta, pero que sólo lo es frente á un tal ó cual procedimiento de investigación. Así que toda mezcla que reúna las condiciones exigidas por la definición, podrá ser estudiada como solución, sin que sea necesaria ninguna delimitación de estado físico ni de la constitución química de los cuerpos que la formen. Teniendo en cuenta los tres estados característicos de la materia: sólido líquido y gaseoso, podemos obtener combinándolos dos á dos, tres tipos de soluciones y en cada uno de ellos otras dos variedades de solución según cual de los dos constituyentes se considere como disolvente ó disuelto, á más de las obtenidas por medio de dos constituyentes que tienen el mismo estado físico.

Esta separación absoluta de estados físicos que parece he pretendido hacer, reúne sus ventajas para el caso que estudiamos, pues nos permite clasificar las soluciones en una forma que tiene por lo menos algún aspecto de clasificación natural. Deberé añadir que no debe interpretarse por estado físico de tal ó cual cuerpo el que tiene á la temperatura y presión ordinaria, sino el que le podamos dar por los medios de que disponemos para estudiarlo. Quiero citar el caso ya realizado, de gases líquidos usados como disolventes y estudiados desde el punto de vista de la crioscopia (1). No he tomado en cuenta más que el número mínimo de constituyentes para formar una solución sin que esto implique ninguna limitación de dicho número.

Vemos así que con el título de soluciones se abarca un campo de estudio enorme, que, justo es decirlo, ha sido enca-

(1) Baume. Journal de Chimie Physique, 20 Mayo 1911, p. 244.

rado con visiones geniales, mas queda mucho, muchísimo por hacer, y sobre todo dada la predilección marcada hacia el estudio de las soluciones de cuerpos de escasa tensión en líquidos de tensión muy grande relativamente al sólido. Esta observación no es para notar un defecto en que se haya estudiado más ese tipo de soluciones, sino porque se ha relegado á un puesto muy secundario en el de las demás.

TIPOS DE SOLUCIONES

Gases en gases. — Pueden dar una solución todos los gases siempre que no tengan acción química, obedeciendo á la ley de Dalton (Σ de presiones parciales = presión total).

Es posible aplicar directamente la teoría cinética de los gases y todas sus consecuencias lo mismo que todas las leyes relativas á gases perfectos.

Entrarían en este capítulo el estudio de las soluciones de vapores saturados que podrían relacionarse con el de las soluciones de los líquidos á que pertenecen. El de los vapores no saturados correría parejo con el de los gases.

Gases en líquidos. — La ley de Henry les es aplicable, y la teoría de Van't Hoff también lo es, siempre que la ley de Henry lo sea.

Gases en sólidos. — La llamada oclusión de gases constituye una solución de gases en sólidos; para citar un caso notable la pretendida combinación Pd_2H de Troost y Hautefeuille demostrada luego un equilibrio entre dos soluciones por Bakhuis Roozeboom.

Líquidos en gases. — Este tipo de solución aunque resulte un poco raro, ha sido, sin embargo, realizado, según los datos que he conseguido (Villard Chwolson p. 874 t. 3 3.^{er} fascículo).

Líquidos en líquidos. — Este tipo de solución ya entra en el dominio de los que nos son comunes, su estudio resulta relativamente fácil puesto que les son aplicables las leyes generales y caen dentro de las previsiones de algunas teorías.

Recuerdo, además, la aplicación de los teoremas de Gibbs y Konovalow á la tensión de estas mezclas y á los puntos de ebullición.

Líquidos en sólidos. — Dada la existencia de las «soluciones sólidas» en las que no se especifica con «sólidas» más que el estado del disolvente, es posible la existencia «conocida» de tal solución. Tendrían aplicación las leyes generales de las «soluciones» en una forma próxima á la de los sólidos.

Sólidos en sólidos. — Tendríamos aquí las interesantes soluciones sólidas de las que hay ya una extensa bibliografía. Débense distinguir las «mezclas isomorfas» de las soluciones sólidas, puesto que en las primeras se encuentra que las propiedades son «aditivas» con respecto á las de los componentes y en las «soluciones» es posible hallar la faz «coligativa».

Con esto ya está dicho que es posible aplicar las previsiones de la teoría osmótica, y al dar este nombre de «teoría osmótica» se me ocurre que hemos llegado á través de la difusión de los gases y de la ósmosis de las soluciones líquidas hasta la ósmosis en las soluciones sólidas. No debe extrañarnos tal cosa puesto que son conocidas las experiencias de Spring sobre difusión de los metales, á pesar de las diferencias cuantitativas que debo reconocer entre los dos casos.

Se aplica ya á las soluciones sólidas para resolución de casos prácticos «la ley de disminución de tensión del disolvente por adición de una substancia soluble» lo que implica ya una variación la temperatura de equilibrio (á presión constante) entre la «disolución líquida» la «solución sólida» y la fase gaseosa. Esta variación es tal, que pueden existir, según ya se ha estudiado, casos en que la temperatura de equilibrio es ya inferior á la correspondiente al punto triple del disolvente, (lo que entraría en un caso común de la crioscopía) ó igual, y lo que es más notable superior á dicha temperatura. En el estudio de las aleaciones se encuentran casos análogos interesantísimos, por ejemplo, la ausencia de punto de eutexia en las aleaciones que pueden dar cristales mixtos: y tales los casos de Au. Pt.; Au. Ag; Sb.Bi en

que existe una variación continua de la temperatura de equilibrio, con la variación de la composición (desde 0 á 100 partes % de c/u de ellos). Se encuentran además cristales mixtos con puntos de fusión que son ya un máximo ó un mínimo, constituyendo las llamadas aleaciones á fusión congruente que completan la analogía de estos casos con los de las mezclas líquidas á las que se aplican los lemas de Gibbs y Konovalow. Además estas soluciones nos llevan á considerar un hecho significativo: la difusión de los metales sólidos—que si bien es cierto es muy manifiesta á altas temperaturas, por razones de continuidad debiéramos suponerlas á temperaturas bajas, aparte de que ya el hecho ha sido estudiado por Roberts Austen en el caso oro-plomo, midiendo la velocidad de difusión del oro en el plomo, habiendo hallado que á 251° es 162 veces más rápido que á 100° (1).

Como se ve, ya este capítulo es extenso y se marcha en él rápidamente. Quizás muchas de nuestras sales dobles no resulten ser simples soluciones sólidas que perderían su carácter de anomalías para la teoría de la afinidad.

Sólidos en gases.—En esta agrupación, que creo no menos importante que las otras, sólo tengo conocimiento de estudios hechos para determinación de constantes críticas.

Los primeros trabajos que puedan tener relación con esto se deben á Hogarth y Hannay, que estudiaban la variación de la temperatura crítica del S en el S₂C, y constataron «que cuando todo el disolvente pasa al estado gaseoso, el sólido no se separa pero queda disuelto en el vapor». Y luego disoluciones de borneol, cineol, terpinol, guayacol y iodo en éter y cloruro de etilo por Pictet Altschul.

Levi Bianchini ha estudiado soluciones de Cl Li, Br Li, Ió Li, Br Na, Br K en alcohol metílico, notando como los anteriores una elevación de la temperatura crítica del disolvente.

Pero las más notables investigaciones son las de Tsentnerschwer, que después de estudiar una cantidad de subs-

(1) Schenck-Lallement. «Chimie Physique des Métaux».

tancias, encontró una ley análoga á las de Wüllner y Blagden, expresada así: «La elevación de la temperatura crítica del disolvente es proporcional á la concentración de la solución» y luego que: «la elevación molecular es independiente de la naturaleza del cuerpo disuelto y es tanto mayor cuanto más grande es el peso molecular del disolvente». La aparición de los trabajos de Tsentnerschwer hizo que Van't Hoff y Van Laar estudiaran el caso, llegando el primero á la conclusión de que la elevación de la temperatura crítica es proporcional al peso molecular del disolvente. Terminando por establecer una fórmula que liga el ascenso «crítico» $\Delta\theta$ con la temperatura crítica absoluta del disolvente, T — la relación entre el peso del disuelto y disolvente $\frac{S}{L}$ y sus pesos moleculares, M y m respectivamente, en esta forma:

$$\Delta\theta = K \frac{S}{L} \frac{m}{M} \cdot T$$

Donde K es un factor de proporcionalidad igual siempre á 3. Calculando el valor de la «elevación crítica» molecular, tenemos $M\Delta\theta = K \frac{S}{L} m T$ y dada una con-

centración determinada $\frac{S}{L} = \sigma$ se tendrá $M\Delta\theta = K \sigma m T$

igualdad en cuyo segundo miembro vemos un producto de cuatro constantes como lo son K por definición σ por haberlo supuesto, y m y T números característicos del gas disolvente.

Esta fórmula es análoga á la que estamos acostumbrados á ver como expresión de la ley de Raoult.

Y así queda añadida una propiedad coligativa más al estudio de las mezclas homogéneas, á pesar de tener hasta ahora un carácter no muy extenso, lo que es un aliciente para cualquier investigador.

Esta parte es una transcripción de Chwolson, t. 3, 3.^{er} fasc., pág. 883, etc.

Sentadas estas definiciones que nos permitirán enten-

ernos, ó por lo menos dar á lo que tratamos el carácter de relatividad que le corresponde, comenzaremos el estudio de la teoría osmótica.

TEORÍA OSMÓTICA

Esta teoría, conocida y mentada por sus grandes méritos, lleva generalmente el nombre de teoría de Van't Hoff por ser éste quien le dió la forma que hoy nos es común. Pero la idea madre de la teoría, que consiste en suponer al cuerpo disuelto como gaseificado, data de mucho tiempo, desde que ya Gay Lussac y Arago lo habían supuesto. Acerca de esto traeré á colación un incidente de orden histórico, que por la forma en que lo ha llevado uno de los interesados, Rosenstiehl, se experimenta una satisfacción en hacerlo. Tomaré de una memoria de Rosenstiehl (Bull. (4), T. X - X, p. 805) los hechos más importantes. Rosenstiehl publicó, en el año 1870, una memoria (C. R., t. 70, p. 617; 1870), titulada «De la naturaleza de la fuerza motriz que produce los fenómenos de endósmosis», que comienza por la frase «el fenómeno de la disolución es comparable al de la formación de vapores. Ya 31 años antes, según dice el autor, había sido hecha la comparación por Arago, habiendo tenido noticia de este hecho por una comunicación verbal de W. Grosseteste. Pero Cohen, en el año 1910, hace notar que no es Arago sino Gay Lussac el autor de la comparación, (Ann. Chim. Phys., t. 70, p. 407), observación que Rosenstiehl reconoce y dice acerca de ella: «Me apresuro á reconocer la confusión que he hecho de dos nombres igualmente ilustres y tan á menudo asociados».

Volviendo á la memoria publicada por Rosenstiehl, en el año 70, transcribiré el párrafo que la termina: «Si se admite que las moléculas en disolución se repelen, es necesario sacar esta consecuencia lógica, que la fuerza osmótica es análoga á la fuerza elástica de los vapores: entre la columna líquida levantada en el osmómetro y el pistón

levantado por la fuerza elástica de un vapor, no existe más diferencia que la del medio donde se produce el trabajo y existe esta grande analogía: en los dos casos una materia elástica se expande y una cantidad equivalente de calor se transforma en trabajo mecánico».

Llegamos, por último, á Van't Hoff, uno de los genios creadores de la Físico-Química, autor de la teoría de las soluciones, tal como la conocemos y aplicamos.

Una vez descubierta la membrana semipermeable por Traube (1) y realizadas las experiencias de Pfeffer (2), el genio creador del ilustre químico holandés, realizando una obra comparable á la de Dulong y Petit, con los calores atómicos, emite la teoría gaseosa de las soluciones (3) llegando á establecer la ecuación de Clapeyron, $PV = RT$ supuesta aplicable la ley de Henry. En esta fórmula aplicada á las soluciones, los valores de P y V son idénticos á los que se obtienen para una masa determinada, al estado gaseoso y á la misma temperatura. Como síntesis, se puede decir que la teoría de Van't Hoff supone «que el número de partículas de una masa de un gas, es el mismo, tanto en solución como al estado gaseoso, y que la acción de estas partículas es idéntica en ambos casos».

Esta definición nos lleva á admitir la misma constitución para la molécula gaseosa que para la molécula disuelta.

Para que sea aplicable la teoría de Van't Hoff, es necesario que la ley de Henry sea aplicable, y para que ésta resulte cierta, supuesto válida la ley de Guldberg y Waage, es necesario, admitiendo la teoría de Avogadro «que el estado molecular del cuerpo gaseoso sea igual al del cuerpo disuelto»; entendiéndose esto para las moléculas de este cuerpo únicamente, puesto que la ley de Henry es cierta aun cuando el cuerpo al disolverse se asocie con el disol-

(1) Archiv für Anatomie und Physiologie, 1867.

(2) Osmotische Untersuchungen, 1877. Leipzig.

(3) Leyes del equilibrio químico en estado diluido ó disuelto. Estokolmo, 1886; Zeit für physik. Chem. I 481.

vente » (1) así que no podemos por este medio conocer la existencia de combinaciones moleculares entre disolvente y disuelto. Por lo que antecede, se ve que la teoría de Van't Hoff supone realizadas una porción de verdades para que pueda aplicarse, siempre que se trate de establecer la igualdad (PV para gas P'V' para solución) $PV=P'V'$ — pero si esto no se exige, creo más rápida su marcha al fin que se propone, á pesar de quitarle la generalidad de su título, bajo el que caían todas las soluciones en las que fuera posible dar un significado físico á la presión.

Encaremos el asunto por partes, viendo primero el valor de las leyes que le sirven de base.

La ley de Henry es una ley aproximada, como toda expresión de una ley física, existiendo una porción de excepciones, sobre todo en gases muy solubles, tales como el NH_3 y el HCl, y aunque se invoque para explicar la anomalía, combinaciones del disolvente con el gas, es sabido que esto no puede influir en la forma de la ley de Henry. (Van't Hoff Loc. citato) y habría que buscar una explicación, suponiendo combinaciones moleculares del mismo cuerpo. Pero en el caso del HCl en el que para poder aplicar la teoría osmótica, fué necesaria la de los iones, que supone una disociación — resultaría una contradicción, si admitiéramos una asociación para poder interpretar la ley de Henry.

En cuanto á la ley de Guldberg y Waage, á pesar de ser aproximada, para soluciones diluídas, puede aplicarse sin gran error, no así para soluciones concentradas, á pesar de que algunos autores han supuesto no aplicable la ley de las masas, para soluciones de electrolitos; pero éste es un caso aislado y no debe preocuparnos por ahora. Así que admitiremos que la ley de las masas es una expresión muy próxima á la verdad. La hipótesis de Avogadro, no está por ahora en tela de juicio, puesto que sería necesario atacar la hipótesis metafísica que le sirve de base. Añadiré solamente que los partidarios de la Energética (ha-

(1) Van't Hoff. *Chimie Physique*, 2.º vol,

biendo entre ellos inteligencias que dirigen el movimiento de la ciencia) suponen que la teoría atómica es innecesaria, puesto que bastan los principios de la termodinámica para dar una explicación de los hechos, para los que era indispensable la teoría atómica; á pesar de las grandes ventajas que tenga esta substitución si llega á ser posible, como creo lo será, lastima ver como hablan de ese precioso instrumento, el átomo, que ha servido de faro á toda la química que estudiamos y cuyo pecado más grande es el de tener tanta vida como la misma ciencia. Volviendo á nuestro tema, nos ocuparemos de la ley de Boyle Mariotte Gay Lussac (fórmula de Clapeyron) que aplica Van't Hoff á las soluciones para llegar á una expresión idéntica. No es necesario repetir que la ley de Boyle Mariotte es de una exactitud tan relativa, que originó la notable teoría de Van der Waals, el cual, estudiando el problema pudo encontrar una expresión, que traduce el fenómeno con más aproximación. Bastaría esto para proponer una modificación á la expresión de la ley de Van't Hoff. A más de que con esta corrección es posible que sea aplicable á cualquier solución. El problema sería encontrar los valores de las constantes a y b de la fórmula de Van der Waals.

Del rápido bosquejo que he hecho, me parece que la ley de Van't Hoff debe ser revisada desde sus fundamentos, para modificarla ó confirmar que su expresión es la más real ó más cómoda que le podamos dar.

Todo lo dicho se aplica á la presión osmótica; en cuanto al descenso crioscópico ó la disminución de tensión, y todas las propiedades coligativas en las que se emplee la expresión de Van't Hoff, sufrirán las modificaciones que ésta sufre á más de la de las otras leyes que intervengan (Vüllner-Baboblagden).

En lo que toca á todas estas leyes que podemos llamar experimentales, intervendrán poderosamente los perfeccionamientos llevados á la experimentación é interpretación de resultados.

Siguiendo con método, nos ocuparemos ahora de las objeciones llevadas á las teorías de las soluciones, ora por resul-

tados de la experimentación ó de la crítica de los conceptos.

En estos últimos tiempos una cantidad de investigadores proponen estudiar, sin prejuicios en casos de aplicación, las leyes de Van't Hoff (presión osmótica, crioscopia tonometría, etc.) y ya los resultados llevan una porción de interrogantes al valor de estas leyes.

Las críticas que á la Teoría Osmótica han llevado los hechos experimentales, tienen por fundamento las diferencias entre los valores calculados de acuerdo con la fórmula $PV = RT$ y los encontrados experimentalmente á más de los que se deducen del comportamiento de un gas como tal y de un gas disuelto, el cual según la teoría de Van't Hoff debiera presentar las mismas propiedades cuantitativas desde el momento que el disolvente no actúa más que como medio de disolución.

Este asunto es de actualidad, puesto que aun se discute en la Academia de Ciencias de París, en la Sociedad Química y en la Sociedad de Física de Francia, donde han presentado los trabajos que motivan las objeciones M. Fouard y Colson; habiendo tomado parte activa M. Urbain, Le Châtelier, Henri, Perrin, etc. Es indudable que nos pesa ver atacar la teoría de Van't Hoff que nos era tan cómoda y que á ella estábamos habituados, aunque, á pesar de ello, debemos aplaudir todas las iniciativas en el sentido iniciado por Colson y Fouard, y no llegar nunca á lo que dijo Le Châtelier en la Sociedad Química de Francia (sesión del 23 de Junio de 1911) «La discusión sobre la ley de Van't Hoff parece hoy día desprovista de interés». «La cuestión me parece muy conocida para merecer un nuevo examen». Extrañas palabras en boca de uno que revolucionó los conocimientos sobre el Carbono y que dió una forma accesible á todos, al segundo principio de la Termodinámica.

Los trabajos de Fouard tienen por base la medida «más aproximada», de la presión osmótica usando una membrana semipermeable con muchas ventajas sobre las usadas por Pfeffer (Ferrocianuro cúprico en un vaso de porcelana porosa).

La membrana semipermeable de Fouard (1) está constituida por un soporte y armazón de colodio que reemplaza al vaso de porcelana de Pfeffer; esta célula de colodio era ya usada por Roux y Salimbeni como membrana filtrante para coloides y bacterios. En el seno de la membrana se provoca un precipitado coloidal de «gelatina tánica» ó de Ferrocianuro de Cobre quedando así constituida la membrana que se comporta como una célula vegetal (Plasmolisis Turgescencia) (2). Para obtener una célula rígida basta hacer la membrana de colodio sobre una armazón metálica y luego el precipitado coloidal.

Es indudable que dada la sensibilidad del método osmótico con el cual una solución de una molécula en 1000 litros tiene una presión de 23 cm. de agua, y usando el aparato de Fouard con el cual se puede reconocer una variación de $\frac{1}{10.000}$ cc. de líquido dentro de la célula, los valores de P. podrán ser medidos con mayor aproximación.

Se puede medir la altura de la columna de líquido ó emplear el método de Devries usando como indicador del equilibrio osmótico un índice que se desplaza en un tubo horizontal.

Fouard encuentra siempre los valores de P. inferiores á los de Pfeffer, así por ejemplo, una sol. de 0.2305 gramos por 100 de sacarosa, debe dar á 18° una presión de 1^m.64 de agua, obteniéndose en vez 1^m.36 (diferencia que es igual á 2 cm. de mercurio) valor inferior en un 20 % al valor teórico.

No puede suponerse una intervención posible de la membrana, como oclusión de sacarosa ó permeabilidad, puesto que Fouard ha demostrado que no ocluye nada y que sólo pasa 1 % de azúcar al cabo de tres semanas.

Los valores de M (peso molecular) calculados según la fórmula $PV = RT$ (donde $R = 84750$ siempre que se trate de P y V para la molécula gramo) y los obtenidos por medida

(1) Fouard — Thèse doctorat — 1911. — Journal de Physique, Juin 1911 — 5.ª Serie, 1, pág. 642.

(2) Bulletin 5 Julio 1911, pág. 637 y siguientes C. R. 152. — 1911 p. 519 y siguientes.

directa de la presión osmótica no son iguales «y constantemente hemos obtenido, dice Fouard, una altura experimental inferior á la de la ley de Van't Hoff» «Esta denivelación regular no puede ser debida á la membrana y aunque ya las experiencias de Pfeffer lo mostraron, nunca fué señalada, ni tampoco se ha dicho que sea necesario atribuirlo á una causa general, la estructura misma de las soluciones». Debido á estas diferencias anuncia Fouard la necesidad de un término de corrección para el valor de P (1).

En todo esto hay algo que creo tan interesante como la teoría de Van't Hoff, y es el mecanismo de la ósmosis, con el carácter especial que le dan las membranas semipermeables, y como Traube dice con razón, que es la membrana semipermeable la que hace la ósmosis. El carácter coloidal de estas membranas nos sugiere inmediatamente las dificultades que debe presentar el problema. En los CR 152. p. 1386. 1911 y 152. p. 1766. 1911. hay unos trabajos de Paúl Bary muy interesantes acerca del fenómeno en cuestión.

Llega á demostrar Paúl Bary, que «Existe una relación íntima entre la solubilidad de los cuerpos en el coloide semipermeable y la propiedad de atravesar las membranas. A más de las medidas ejecutadas por Fouard, es necesario mencionar las de Morse y sus discípulos (2), que han sido efectuadas con muchísimas precauciones (3) y las de Berkeley y Hartley (4).

Tanto Morse como Berkeley han empleado como vaso semipermeable el de Pfeffer, usando también una membrana de Ferrocianuro de cobre, pero tomando todas las precauciones imaginables para obtenerla sin discontinuidades. Morse ha empleado especialmente sacarosa y glucosa, midiendo la presión osmótica por la altura de la columna líquida.

(1) En la *Revue Générale de Sciences*, ha aparecido un artículo de A. Bourtalic. «Les recentes controverses sur la theorie des solutions» 15 Marzo 1912.

(2) *American Chemical Journal*, 1911, 45, 558.

(3) Ver también Pindlay «La presión osmótica y la teoría de las soluciones» «*Scientia*» Vol. XII, N.º 24

(4) *Trans—Royal, Society*, 1908. A. 209. 177.

Berkeley y Hartley usan la membrana de ferrocianuro dispuesta por fuera de un vaso poroso, que sumergen en la solución y en cuyo interior ponen el agua.

Por un dispositivo especial pueden aumentar la presión en el exterior del vaso hasta que se establezca el equilibrio. En esta forma han podido llegar hasta presiones superiores á 130 atmósferas, pero los errores experimentales no les permite dar con exactitud más que las medidas superiores á 12 atmósferas. En el cuadro que sigue, están los valores obtenidos para una solución de sacarosa:

Gramos por litro de solución.	Temperatura o° presión observada en atmósferas.	Presión calculada $P = \frac{RT}{V}$
180,1	13,95	12,45
300,2	26,77	—
420,3	43,97	—
540,4	67,51	—
660,5	100,78	—
750,6	133,74	51,90

Como se ve, la diferencia que en la concentración 180, 1 es de 1 atmo. 50, alrededor de un 10 % más que lo calculado llega hasta 81 atms. 84 — que es un 130 % mayor. Hay que notar, sin embargo, que se trata de una solución superior á $\frac{2}{N}$ que es ya una solución concentrada, y la ley de Van't Hoff es aplicable á las soluciones «ideales infinitamente diluidas».

En cuanto á las experiencias de Morse, los siguientes datos muestran la relación entre la medida y el cálculo:

Concentración mol. en peso.	Presión observada.	$P = \frac{RT}{V}$	ΔP en atmósferas.
0,1	2,59	2,34	+ 0,25
0,5	12,75	10,81	+ 1,84
1,0	26,64	19,73	+ 6,81

En este caso, también los valores encontrados son superiores á los calculados, y lo son constantemente, lo que nos

puede inducir más que á suponerlos un defecto constante en el método, lo que es muy difícil, á un valor erróneo atribuído á P según la fórmula consabida. Esta última suposición es la que posiblemente dará más luz sobre el asunto si se trata de resolverlo.

Anteriormente citamos las experiencias de Fouard en las que obtenía siempre valores para P inferiores á los calculados, mientras que Morse y Berkeley y Hartley obtienen siempre valores mayores; esta diferencia en el signo de la variación ya puede hacer dudar del valor de las determinaciones, y me refiero á la membrana y no al experimentador, que aunque interviene en mucho, no lo hace tanto como la membrana semipermeable. Notamos, además, que Morse, Berkeley y Hartley, usan membranas análogas y obtienen los mismos datos, mientras que Fouard, con su membrana de colodio, llega á resultados opuestos. Esperemos que esto nos conduzca siquiera á conocer la causa próxima del mecanismo de la ósmosis.

De las experiencias de Morse se puede aceptar que la ley de Gay Lussac aplicada á las soluciones, está de acuerdo con los datos experimentales.

Para concluir con las objeciones á la teoría de Van't Hoff, mencionaré los trabajos de Colson, que trata de demostrar la imposibilidad de aplicación de las leyes del equilibrio en los gases perfectos á las soluciones, debido á que la partícula gaseosa y disuelta no es idéntica.

La transformación de fósforo blanco en fósforo rojo, que es en estado gaseoso una función de la presión, no se realiza lo mismo en solución de trementina (Colson C.R. 1908 t 146 p. 71). La transformación en solución, aumenta con la temperatura lo mismo que la transformación gaseosa y lo mismo con la concentración.

Pero aunque muestre una analogía entre los dos fenómenos, no son nunca idénticos como la ley de Van't Hoff nos hace suponer. En efecto, 3,3 gramos de fósforo en un volumen de 150 cc y 2 gramos en 155, se transforman totalmente en 2 horas, calentando progresivamente hasta 260°.

Soluciones en trementina de las mismas concentraciones, no sufren ninguna alteración.

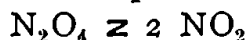
Además, soluciones de trementina saturada á 25°, una vez calentadas á 250° y enfriadas á 0°, dejan depositar cristales de fósforo blanco.

En estas experiencias se ve que la velocidad de la transformación es muy distinta, lo que nos puede llevar á suponer: 1.º que la presión gaseosa y la presión osmótica, que son los agentes impulsivos de la transformación, no son iguales, lo que está en contradicción con lo supuesto por Van't Hoff, y 2.º que las partículas no tienen un comportamiento análogo en gas, y en solución, á lo que también se opone la teoría de Van't Hoff.

No admite tampoco Colson la aplicación de la ley general de equilibrio de los gases aplicada á las soluciones.

« La fórmula de los equilibrios homogéneos que domina la energética $\sum n \log. C. = K.$ es falsa para los gases en solución. »

Colson lo estudia en el equilibrio



determina la constante para el estado gaseoso, debido á las diferencias encontradas por Nathanson y usa las determinaciones de Cundall (Journal Chem. Soc. 1892, p. 262) para el equilibrio en la solución clorofórmica. Los datos de Colson (1) según él dice, « muestran la fijeza relativa de la constante del equilibrio gaseoso, mientras que para la constante, en la solución, no se verifica nada parecido ».

Solución de N_2O_4 (Cundall Ostwald) Cantidad % de N_2O_4	Valores de $K = \frac{P^{2NO_2}}{PN_2O_4}$
9,93	143
6,00	116
4,8	97
3,6	117
2,5	105
2,	98

(1) C. R., t. 154. p. 276, 1912. C. R., t. 154, p. 428, 1912.

Colson obtiene para N_2O_4 gaseoso á 40° y presiones que varían mucho los siguientes valores de K 287.6 — 274,4 — 273,4 — 287,4. y para $31^\circ 7'$. 156 — 147 — 147.

En verdad, las determinaciones de Colson tampoco ofrecen una gran concordancia, así que su objeción me parece que debe ser más mesurada, siendo necesario una verificación de los datos experimentales, y más aún de los de Cundall para la solución. Termina Colson diciendo: « que la molécula gaseosa es distinta de la molécula disuelta ». De la identificación del estado gaseoso y de solución, saca Colson una deducción, que debe ser verificada si la identificación mencionada es cierta (1).

Se trata de los valores del calor de disolución A y del calor latente de vaporización L que deben ser iguales en la teoría de Van't Hoff.

Para cuerpos orgánicos de comportamiento osmótico normal, se encuentran diferencias, así para el alcohol $A-L = -2500$ cal. para el éter $A-L = 5900$ cal, para el amoníaco $A-L = 4400$ cal.

Pero esta anomalía, que según Colson, hace que la hipótesis osmótica está en contradicción con el principio de la equivalencia, desaparece en ciertos cuerpos, como el ácido acético ($A - L = 40$) y el ácido fórmico ($A - L = 10$) que al estado de vapor tienen una molécula doble, lo que hace pensar que también disueltos, conservan su molécula doble y no simple como se supone.

Pero las diferencias grandes entre A y L para los primeros cuerpos, nos hacen suponer que en solución no se encuentren en el mismo estado que como gases, sino que sus partículas son bimoleculares. Se llegaría á la conclusión que el exceso de calor de disolución sobre el de vaporización, es igual al calor de formación de las moléculas en solución ó « disoléculas » como las llama Colson.

El caso del ácido acético (C.R. p. 719 t 153, 1911; Bull N.º 12 p. 576, 1911), ha sido tomado en cuenta por Colson como objeción á la teoría osmótica.

(1) Bull. N.º 23 — 1911 p. 1014.

El ácido acético, como ya lo hemos dicho, tiene una densidad de vapor que llega hasta darle una fórmula bimolecular, lo mismo que las medidas de Ramsay Shields en el estado líquido; ahora bien, en solución acuosa, el ácido acético tiene una presión osmótica correspondiente á $C_2H_4O_2$. Parece poco verosímil que en el « estado solución » pueda tan fácilmente perder el ácido acético la constitución bimolecular. Este hecho se relaciona con los expuestos hace poco, sobre las diferencias entre el calor de disolución y el calor de vaporización.

La crítica de Colson, se refiere, pues, á la suposición de Van't Hoff, de considerar el cuerpo disuelto con la misma constitución que dicho cuerpo al estado gaseoso, cuando existen casos como los mencionados, en que dicha suposición no parece real.

Con objeto de solucionar estas divergencias, establece Colson la teoría de lo « disolécula » que tiene como fundamento « las acciones moleculares del cuerpo disuelto sobre sí mismo » y las acciones del disolvente sobre el cuerpo disuelto. Como ejemplo, pondré el ácido acético, que conserva en solución la forma $(C_2H_4O_2)_2$ y que tiene una presión osmótica normal, mientras que el HCl, cuya disolécula es $(HCl.nH_2O)$, tiene una presión osmótica que puede llegar á ser doble de la normal. Las presiones normales corresponden á los agregados bimoleculares y podrían haber así las anomalías explicadas por la teoría de los iones.

Terminaré aquí con las objeciones de Colson, á pesar que de todos sus trabajos se podrían sacar hechos que pueden servir de argumentos de crítica, porque daría demasiada extensión al punto, cesando así el capítulo relativo á las divergencias de orden experimental en cuanto se refiere á la teoría osmótica.

Las modificaciones que pretenden llevar á la ley $PV = RT$ tienen solamente un carácter cuantitativo dejando estable la suposición ya hecha por Leroy de la semejanza entre los dos estados gaseoso y solución, llevada por Van't Hoff á « identidad » y quizás reconducida dentro de poco á su término primitivo.

Además de las consideraciones expuestas, mencionaré las de I. Traube, acerca de la interpretación de los conceptos fundamentales de la teoría osmótica y crítica de los mismos.

En un trabajo de Traube (1) llegado á mis manos, tuve ocasión de poder ver reunidos en conjunto los resultados de sus investigaciones, publicadas desde hace tiempo.

La crítica, según él mismo lo dice, se refiere tanto á la osmótica como á la electrolítica, pero nos ocuparemos especialmente de lo que atañe á la osmótica. La síntesis se encarga el autor de hacerla con estas palabras: «Un factor de energía ha sido olvidado, cuyo rol es tan importante como el de la F. E. M. en electroquímica».

Este es un factor de intensidad al que da el nombre de cohesión (Haftdruck) entendiéndose ésta como cohesión del disolvente y disuelto, ó traduciendo literalmente Haft-Druck, fuerza ó presión de retención del disuelto. Si en un disolvente disolvemos una substancia cualquiera, el contenido de energía del sistema ha variado en una forma que podemos traducirla en función de magnitudes conocidas»: «Primero, del número de partículas disueltas (factor de capacidad, el único tenido en cuenta por la teoría osmótica) y luego de un factor de intensidad despreciado por la teoría de que nos ocupamos y el cual está medido por la fuerza con que están retenidas las moléculas disueltas».

Traube funda sus razonamientos en un teorema termodinámico de Gibbs, que dice: «Que las substancias que disminuyen la tensión superficial tienden á concentrarse en la superficie, y á la inversa para los que la aumentan», al que da la forma: «Cuanto más aumenta una substancia la tensión superficial de un disolvente, tanto mayor es su cohesión». De esto deduce que la medida de la tensión superficial es una forma de apreciar la cohesión entre disolvente y disuelto, la cual debe ser calculada por mols. Entre la forma del principio de Gibbs y la que le ha dado Traube, creo que la analogía, aunque no es muy visible, es posible encontrarla admi-

(1) Berichte, 1909. t. 1., pág. 86 y siguientes. Verhand der Deutschen Physik, t. 10. p. 480 (1908). Berichte, t. 40. p. 734 (1907).

tiendo que la cohesión, fuera una fuerza antagónica á la tendencia de los cuerpos á concentrarse en la superficie de la solución.

Muestra luego la relación estrecha que existe entre la velocidad de ósmosis y el valor de la tensión superficial.

En una tabla que se encuentra en la memoria, se ve que cuanto mayor es la diferencia entre la tensión superficial del disolvente y del disuelto, tanto mayor es la velocidad de ósmosis.

De lo que Traube, saca la conclusión «que la presión osmótica no es el agente impulsivo de la ósmosis, sino la diferencia de tensiones superficiales entre solución y disolvente».

Además, substancias con pequeña cohesión tienen mayor velocidad de ósmosis que las de grande; así «si tomamos dos soluciones acuosas, una de alcohol amílico y otra de azúcar, equimoleculares (es decir, conteniendo el mismo número de partículas en el mismo volumen) y las separamos por una membrana semipermeable, no tiene lugar el equilibrio que la teoría osmótica nos hace suponer; porque, aunque el número de partículas disueltas sea para ambas el mismo, no pasa así para la cohesión que es mucho mayor para la solución de azúcar que la del alcohol amílico y por lo tanto la fuerza impulsiva de esta última es mucho mayor.

Esta es también una razón para que no se haya encontrado una membrana semipermeable para la solución de alcohol amílico. Basado en el principio de Gibbs modificado, encuentra una porción de propiedades muy interesantes; por ejemplo: «Que las combinaciones que menos disminuyen la tensión superficial (es decir, que menos se concentran en la superficie) tienen más cohesión y por lo tanto más solubilidad».

«Que substancias de igual punto de ebullición tienen en solución acuosa tanto más tensión cuanto menor es su cohesión, etc.»

Ha hallado, además, «que el volumen molecular, y el volumen molecular de disolución de substancias de pequeña cohesión, son proporcionales á las raíces cuadradas de la cohesión».

Como esta memoria es un resumen, no es posible apreciar exactamente el valor que tiene cada uno de los hechos encontrados por Traube.

Lo que nos interesa por el momento es la objeción á la teoría osmótica. En esta teoría, partiendo de la hipótesis «del cuerpo gaseoso» sólo se tiene en cuenta las acciones de moléculas del cuerpo disuelto entre sí sin preocuparse de la acción de las moléculas del disolvente sobre las del disuelto, lo que debiera haberse hecho aunque sólo fuera por el gran número del primero en relación al segundo.

Pero esta objeción, aunque justa, me parece de relativo valor, puesto que traería una complicación grande á la teoría de Van't Hoff lo que no deja de ser un inconveniente.

Ya en la memoria de Traube se ve dicha relación llamada factor de Intensidad, que es una fuerza de atracción entre moléculas de disolvente y disuelto, lo que es lógico admitir que influye mucho en las propiedades de la solución, debido á la proximidad de las moléculas que constituyen un sistema no ya con las características del disuelto sino de una solución. La necesidad de este factor de Intensidad reclamada por Traube, por analogía con otras formas de energía, ha sido olvidado en la teoría osmótica, por considerar al cuerpo disuelto como un cuerpo gaseoso, en la energía del cual se hacen intervenir la masa y velocidad de cada molécula de acuerdo con la teoría cinética.

El factor de intensidad de Traube, que él mismo compara á la F. E. M. de una corriente, equivaldría á un potencial de la substancia disuelta, y creo que esta suposición equivaldría al potencial químico de una substancia en un sistema.

Para terminar, diré que las objeciones llevadas á la teoría de Van't Hoff aunque la modifiquen ó la transformen dejarán mucho de ella, y aunque poco dejen (lo que creo difícil) deberemos siempre recordarla como el agente catalizador de la enorme obra realizada en el estudio de las soluciones, y que sólo por esto debemos rendir homenaje á la idea y á su génio creador.

Tentativas de corrección de la ley de Van't Hoff

Mencionaré las tentativas hechas para corregir la ley de Van't Hoff y hacer que su aplicación sea más amplia.

Boldingh, Van der Waals y Van Laar (Sechs Vorträge über das Thermodynamische Potential, 1906) y Lewis y Washburn (Am. chem. Soc. 1908. 30. 668. y 1910. 32. 467. 664) se han ocupado de resolver la cuestión, tratando de dar una ecuación independiente de la concentración.

Bredig ⁽¹⁾ ha empleado una fórmula análoga á la de Van der Waals.

$$\left[P + \frac{1}{V} \left(\frac{a}{V} - \frac{K}{V_1} \right) \right] (V - b) = RT$$

Donde V es el volumen total, V₁ el volumen del disolvente, a la atracción de las partículas disueltas entre sí, K la atracción entre el disolvente y el disuelto y b el volumen ocupado por las partículas disueltas.

Para una solución infinitamente diluída se tiene:

$$\text{Lim. } \frac{a}{V} - \frac{K}{V_1} = 0$$

$$\text{Lim. } V - b = V \text{ de donde:}$$

$$PV = RT$$

Noyes ⁽²⁾ ha dado una fórmula más simple:

$$P (V - d) = \text{const.}$$

donde d debe ser constante. La verificación es bastante satisfactoria oscilando la relación entre un valor dado á d, y los obtenidos para soluciones $\frac{1}{N}$ hasta $\frac{1}{13N}$ entre 1,010 y 0,993.

Berkeley y Hartley han modificado la ley de Van der Waals para aplicarla á las soluciones llegando á la ecuación.

$$\left(\frac{A}{V} - p + \frac{a}{V^2} \right) (v - b) = RT$$

(1) Guareschi t. I pág. 259.

(2) Ibid.

donde $\frac{A}{V}$ se refiere á la atracción de disolvente y disuelto

y $\frac{a}{V^2}$ la atracción de la substancia disuelta sobre sí misma.

Esta ecuación es muy parecida á la de Bredig.

Morse encontró, por otra parte, que expresando las concentraciones «en peso», y no en «volumen» de solución, la concordancia es mucho mayor. Esto equivale á considerar en la ecuación el valor de $(V - b)$ en vez de V . Findlay (1) trata de dar una expresión más real de la ley de Van't Hoff, partiendo de consideraciones termodinámicas y despreciando todos aquellos factores que complicarían muchísimo el problema, sin llevar posiblemente á una solución más aproximada.

La solución la considera constituida por dos componentes solamente «completamente miscibles (?), con pesos moleculares normales, cuya afinidad sea nula, y que la compresibilidad de la solución sea igual á Cero».

La ecuación termodinámica correspondiente hallada por Findlay, es

$$P = \frac{RT}{V_0} (-\log. (1 - x))$$

donde P es la presión osmótica; x la relación entre el número de moléculas disueltas á la suma de «disueltas más disolventes» y V_0 el volumen molecular del disolvente.

Desarrollando en serie $(-\log. (1 - x))$ y sacando x factor común

$$(1) \quad P = \frac{RT}{V_0} x \left(1 + \frac{1}{2} x + \frac{1}{3} x^2 \dots \right)$$

y si hay c moléculas disueltas en 1000 gramos de agua. Se tendrá para el valor de x

$$x = \frac{c}{55,5 + c}$$

El volumen molecular del agua á 20° es igual á:

$$V_0 = \frac{1002,8}{55,5}$$

(1) Loco citato.

Suponiendo ausente la asociación de moléculas de agua, por que si se admite ésta, el volumen ocupado por una molécula será mayor. La ecuación (1) sin asociación toma la forma siguiente, siendo $R = 81,6 \cdot T = 273 + 20$.

$$(2) P = \frac{81,6 \times 293}{1002,8} \cdot \frac{c}{55,5 + c} \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{c}{55,5 + c} \right) \dots \right)$$

Si suponemos que el disolvente está asociado y que el grado de asociación es a tendremos:

$$V_0 = \frac{1002,8}{55,5} \cdot a$$

Para el agua, admite Findlay, $a = 1,65$, lo que indica que en el equilibrio

$aH_2O = (H_2O)_a$ el valor medio correspondiente á a , que puede variar entre límites grandes, es 1,65.

La ecuación (2) toma la expresión:

$$(3) P = \frac{81,6 \times 293 \times 55,5}{1002,8 \times 1,65} \cdot \frac{c}{34 + c} \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{c}{34 + c} \right) \right)$$

Pero esta causa no debe influir mucho, porque los valores que nos da la (3) están muy próximos á los de la (2).

Es necesario considerar ahora la asociación entre disolvente y disuelto, es decir la « formación de solvatos » ó solvación.

Si el complejo formado, está constituido por una molécula de disuelto y β de disolvente y considerando el volumen molecular del agua con la asociación 1,65, tenemos para el valor x

$$x = \frac{c}{(34 - \beta c) + c}$$

El valor $(34 - \beta c)$ es el número de moléculas de disolvente que han quedado como tales; introduciendo este valor de x en (1) se tiene:

$$(4) P = \frac{81,6 \times 293 \times 34}{1002,8} \frac{c}{(34 - \beta c) + c} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{c}{34 + c} \right) \right]$$

Esta expresión será cierta siempre que el calor de dilu-

ción sea nulo, puesto que se verifica que $\frac{d \log. K.}{d T} = \frac{q}{H T^2}$
 y siendo $q = 0$. $\frac{d \log. K.}{d T} = 0$ (representando K la constante del equilibrio). Suponiendo que el calor de dilución sea q, tendremos:

$$P - q = T \frac{dP}{dT} \quad \text{donde } q \text{ y } P \text{ están expresados en las mismas unidades.}$$

La verificación de estas leyes, las trae Findlay en su memoria, empleando las determinaciones de Morse.

De la ecuación (1), es posible deducir la ley de Van't Hoff en la forma simple que él le dió, escribiendo $x = \frac{n}{N + n}$ donde n es el número de moléculas disueltas y N las disolventes.

$$P = \frac{RT}{V_0} \left[\frac{n}{N + n} + \frac{1}{2} \left(\frac{n}{N + n} \right)^2 + \dots \right]$$

Suponiendo la solución infinitamente diluída.

$$\text{Lim. } N + n = N \text{ y } \text{Lim. } \frac{n}{N + n} = \frac{n}{N}$$

Pero también, siendo n mucho menor que N, tendremos que $\frac{n}{N}$ tendrá un valor muy pequeño y los de las potencias sucesivas de $\frac{n}{N}$ serán despreciables frente á los de $\frac{n}{N}$

$$P = \frac{RT}{V_0} \cdot \frac{n}{N} = n \frac{RT}{V_0 N}$$

Pero V_0 es el volumen molecular y N el número de moléculas, luego $V_0 N$ es el volumen del disolvente, ó sin gran error el de la solución, llegando así á:

$$P = n \frac{RT}{V}$$

que es la expresión de Van't Hoff. En el cuadro que sigue se ven las concordancias de las ecuaciones de Findlay y las de Morse, considerando este último el «volumen del disol-

Concentración molecular.	Presión observada	Según Van't Hoff $P = \frac{RT}{V}$	Morse	Findlay Ecuación (2)	Findlay Ecuación (4)
0,1	2,59	2,34	2,39	2,38	2,40
0,3	7,61	6,74	7,17	7,14	73,33
0,5	12,75	10,81	11,95	11,87	12,43
0,7	18,13	14,58	16,73	16,59	17,71
0,9	23,72	18,08	21,51	21,29	23,15
1,0	26,64	19,73	23,90	23,64	25,96

vente». A más de las concordancias entre los valores de la última columna y los de la segunda con la ecuación (1) de Findlay, es posible estudiar la variación de presión osmótica de acuerdo con la expresión que nos da ésta en función de la tensión del disolvente y de la solución.

Me he detenido un poco transcribiendo este trabajo de Findlay, que ha encarado la cuestión en una forma agradable y bastante completa, y á pesar de que usa únicamente consideraciones termodinámicas, sin preocuparse de la existencia de las membranas semi-permeables, reconoce la importancia grande de su empleo y de su estudio, lo mismo que del mecanismo de la ósmosis, que la termodinámica no pretende explicar, y su memoria termina: ¿No nos es permitido esperar que el conocimiento de este hecho conducirá á una comprensión más exacta de los problemas que deben resolver el físico y el biólogo?

Del conjunto anteriormente expuesto, se ve que la ecuación aproximada de Van't Hoff ha sufrido una evolución análoga á la de Boyle Mariotte. Cuando esta ley era aplicada á gases rarefactos, la concordancia era satisfactoria, pero las divergencias obtenidas cuando se trató de gases comprimidos hicieron nacer la ley de Van der Waals.

Lo mismo pasa con la ley de Van't Hoff, con la cual es imposible dar una medida exacta de la presión osmótica para

presiones grandes. El problema se halla bien encaminado y no tardaremos en ver el Van der Waals, de la ley de Boyle Mariotte-Van't Hoff.

TEORÍA DE LA DISOCIACIÓN ELECTROLÍTICA

Después que Faraday hubo descubierto el fenómeno de la electrolisis y encontrado que «aun las corrientes más débiles atraviesan la solución», Clausius en el año 1857 ⁽¹⁾, guiado por estos hechos, llegó á formular la teoría de la disociación electrolítica.

«Las moléculas parciales en las que se divide una molécula cuando se encuentra en solución acuosa, no están reunidas por ninguna fuerza.»

Que substituyó por otra, porque, según dice O. Manville, «no hubiera tenido fortuna entre los químicos».

«Una parte infinitesimal del número de las moléculas de una sal, fracción que escapa á los medios de investigación del químico, presenta solamente en solución acuosa la constitución arriba indicada.»

Además, Clausius aplicando un concepto cinético, decía que: «dados los movimientos moleculares, y atómicos que constituyen el calor interno, erran en el líquido sin dirección preferida. Las colisiones entre partículas puede originar un desdoblamiento ó provocar la unión de dos ya separadas, de tal manera que la cantidad «de partículas libres» y «partículas unidas» quede sensiblemente constante».

«Pero si se ponen dos electrodos en comunicación con los polos de una pila, las dos especies de moléculas parciales, que por la disociación están cargadas de electricidad positiva una, y negativa la otra, se orientan y se dirigen hacia el catodo una y hacia el anodo otras. Una vez llegadas á los electrodos, ceden su carga y se transforman en moléculas

(1) Poggendorff's Annalen, t. 101 p. 333. 1857.

neutras, que quedan en libertad.» « Este transporte de electricidad efectuado por las moléculas disociadas constituye la corriente eléctrica en las soluciones. »

Arrhenius, estudiando la conductibilidad eléctrica, encontró una clase de cuerpos que podían considerarse como electrolitos. Pero en este mismo tiempo Van't Hoff se veía, perplejo ante las anomalías en las determinaciones de pesos moleculares, teniendo que multiplicar los resultados obtenidos « por valores que llegaban hasta 3 ». Arrhenius tuvo la visión genial de aproximar este hecho que « se presentaba en los electrolitos » con la conductibilidad de los mismos, encontrando que cuanto mayor es ésta, tanto más grande es el factor de corrección. » Y ya están echados los cimientos de la teoría electrolítica de Arrhenius.

En realidad, la obra de Arrhenius, se redujo á quitar de la « teoría » de Clausius la palabra « infinitesimal » substituyéndola por la « cantidad de iones llamada grado de disociación ». El resto es análogo á la de Clausius.

La teoría de Arrhenius, se completa, además, con la suposición de « que los iones tienen las mismas propiedades coligativas que las moléculas » y que « por el hecho de estar cargadas de electricidad, el substrátum, material que le sirve de soporte, ha perdido por completo algunas de sus propiedades químicas y físicas que lo caracterizan como elemento químico ». Esta última suposición, fué originada por una crítica á la teoría de Arrhenius, puesto que con un concepto químico del « ion » sodio es muy difícil imaginárselo en solución acuosa sin que haya la más leve reacción, y lo mismo para « un cloro sin olor ni color ».

Esto, como ideas fundamentales; ahora los hechos de experimentación y leyes, forman un fuerte núcleo de los que trataré de dar los más importantes.

LEY DE FARADAY

La ley de Faraday, que es una de las leyes físicas que puede darse como más aproximada, fija para cada « valen-

cia» gramo de un ion una carga igual á 96540 Couloms y sirve de base á la teoría de Arrhenius.

En cuanto á las experiencias de verificación, mencionaré las de Kahlenberg ⁽¹⁾, que ha estudiado el valor de la ley en disolventes orgánicos (acetona bencene, benzonitrillo, piridina) encontrando en todos los casos una concordancia perfecta, siempre que se pudieran eliminar las acciones secundarias. Auerbach y Richards, Newsome Stull, han estudiado en sales fundidas, llegando también á resultados que están de acuerdo con la ley.

Como excepciones, mencionaré la de Cady, referente á la conductibilidad de soluciones de sodio en amoníaco líquido, que no varía con la concentración y no muestra ningún indicio de separación de cuerpos en los electrodos ni tampoco de polarización, lo que hace suponer «una conductibilidad metálica».

La conductibilidad de la solución es bastante elevada.

Legrand se ha valido de una propiedad de la conductibilidad electrolítica que «es el signo del coeficiente de temperatura que para los electrolitos es positivo» y para la «conductibilidad metálica, negativo». Deduciendo del valor positivo para el coeficiente, en este caso, que se trata de conductibilidad electrolítica. No es posible, sin embargo, dar una opinión, porque el caso es complicado y no está bien estudiado.

Nernst, estudiando las mezclas de óxidos á altas temperaturas, encontró que eran conductores, no habiendo separación de iones en los polos. Bose, ha demostrado que los fenómenos secundarios enmascaran esta separación.

En cuanto á las soluciones acuosas, la exactitud de la ley es conocida por todos, á lo menos en los casos en los que una complicación por reacciones secundarias no impida su aplicación.

(1) Journ. of Physical Chemistry, 4, 349, 1900.

LEY DE KOHLRAUSCH

La ley de Kohlrausch, relativa á la existencia de un límite superior para la conductibilidad, con la variación de la dilución, se verifica en soluciones acuosas, y estamos acostumbrados á emplear la relación $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ como la medida del grado de disociación.

En la ley de Kohlrausch pueden reconocerse dos partes: 1.º La conductibilidad como propiedad aditiva. «La conductibilidad es una función de la concentración y de dos constantes características del anión y del catión».

Si designamos con μ_v la conductibilidad molecular (siendo v el volumen en que está disuelta una molécula gramo), v con U y V los números característicos del catión y del anión, respectivamente.

$$\mu_v = x (U + V)$$

Estos números U y V los conocemos como «velocidad de migración» y x es el grado de disociación. Así que la conductibilidad de una solución dependiendo de U y de V , toda variación de éstos debe hacer variar la conductibilidad.

2.º Si consideramos ahora el grado de disociación x , tendremos el otro aspecto de la ley de Kohlrausch.

Para la dilución ∞ el valor de μ depende sólo de los valores U y V .

$\mu_\infty = U + V$ que, relacionada con la anterior, nos da el grado de disociación x .

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = x$$

El grado de disociación es, pues, una relación entre dos conductibilidades. Sobre esta relación está basada la determinación del valor de i que es el factor de corrección para los valores de las constantes «coligativas» de electrolitos.

En solución acuosa la ley puede decirse verificada, ó

por lo menos, es aceptado como que lo es, siempre refiriéndome al valor de la ley en sí, sin relación al valor de i determinado por otros métodos.

Para determinar el valor de x es necesario conocer el de μ_{∞} que en el agua es posible determinarlo siempre que se use un agua libre de impurezas, puesto que en diluciones muy grandes (superiores á 1000 litros) la conductibilidad está constituida por la suma de la conductibilidad del cuerpo disuelto, más la del agua y las impurezas, lo que conduciría á un valor erróneo para μ_{∞} y quizá fuera imposible encontrarlo.

Además el valor de x está sujeto á la variación de U y V para las distintas diluciones (no he podido hallar una tabla con estos valores), y si suponemos que varían, la ley de Kohlrausch no puede tomar la forma anterior; en efecto: si llamamos U_v y V_v los valores de U y V para el volumen V y U_{∞} y V_{∞} para $V = \infty$ tendremos:

$$\begin{aligned}\mu_v &= x (U_v + V_v) \\ \mu_{\infty} &= U_{\infty} + V_{\infty} \text{ de donde} \\ x &= \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}} \cdot \frac{U_{\infty} + V_{\infty}}{U_v + V_v}\end{aligned}$$

Solamente conociendo los valores del segundo quebrado, podremos conocer el valor correspondiente á x . En cuanto al valor que debemos dar á x determinado según la ecuación de Kohlrausch, nos ocuparemos luego.

El estudio y aplicación de esta ley á soluciones no acuosas, es un problema con muchas dificultades experimentales, á más de las que se presentan en la interpretación de los resultados.

En ciertos casos, debido al poder disociante pequeño, es necesario llevar las diluciones á un número muy grande, lo que multiplica los errores. Además, la dificultad de obtener los disolventes totalmente puros y su conductibilidad que no es despreciable frente á la del cuerpo disuelto, hacen que el valor de μ_{∞} sea poco seguro.

Si suponemos un cuerpo disuelto en dos disolventes con la misma concentración, i molécula en V litros, tienien-

do en uno de ellos las velocidades U_1 , V_1 y la disociación x_1 y en el otro U_2 , V_2 y x_2 , respectivamente, las conductibilidades moleculares serán:

$$\mu_v^1 = x_1 (U_1 + V_1) \quad (1)$$

$$\mu_v^2 = x_2 (U_2 + V_2) \quad (2)$$

y si suponemos que en el disolvente (1) el poder disociante es muy grande y las velocidades U_1 y V_1 pequeñas, el valor

$$\mu_\infty^1 = U_1 + V_1 \quad (3)$$

será muy pequeño y como x , que es función del poder disociante, es muy grande, el valor (1) diferirá poco del (3). Este caso lo presenta el yoduro de trietilsulfina disuelto en alcohol isobutírico é isoamílico donde $\mu_\infty = 2$ (en unidades $\frac{1}{\text{Siemens}}$.)

Y si en el disolvente (2) suponemos x_2 pequeño y U_2 y V_2 grandes, se tendrá que:

$$\mu_\infty^2 = U_2 + V_2$$

también lo será, y para llegar á este valor límite se deberán usar diluciones muy grandes.

Pero lo que no cae dentro de la ley de Kohlrausch, es la existencia de un máximo en la función conductibilidad, es decir, que la conductibilidad aumenta primero y luego disminuye con la dilución, ó también que no se obtiene un límite para μ_∞ . Walden ha descrito un caso en el cual la conductibilidad varía con el tiempo.

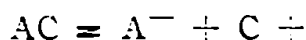
En lo que se refiere á la independenciam de la velocidad de migración del anión ó catión, del catión ó anión á que esté combinado, tampoco se verifica en disolventes distintos del agua y tanto que ha sido necesario admitir «influencias constitutivas».

Como se ve, la ley de Kohlrausch tampoco es muy afortunada en lo que se refiere á su aplicación á disolventes distintos del agua. Mencionaré únicamente la ley de Arrhenius relativa á la constancia del producto de la viscosidad

del disolvente por la velocidad de migración y las tentativas de Thomson y Nernst para encontrar una función que ligara la constante dieléctrica con el grado de disociación.

LEY DE OSTWALD

La aplicación de la ley de Guldberg y Waage al equilibrio entre iones y parte de disociada, nos lleva á la expresión de la ley de Ostwald. Sea un equilibrio.



Si la cantidad inicial de AC es 1 y la parte disociada es x, tendremos en el volumen V.

$$\frac{1-x}{V}, \text{ la concentración de AC}$$

y $\frac{x}{V}$ concentración de A = concentración de C, de donde:

$$K = \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{\left(\frac{xv}{V}\right)^2}{\left(1 - \frac{xv}{V}\right)V} = \frac{Kv^2}{(V - xv)V}$$

Esta expresión es aplicable á los semielectrolitos, es decir á aquellos electrolitos de una disociación media y lo es con mucha aproximación.

Pero cuando se trata de un electrolito fuerte, es absolutamente inaplicable, obteniéndose datos no comparables para el valor de K.

Entre estos electrolitos fuertes deben considerarse los ácidos y bases fuertes y las sales por éstos formadas. En lo que se refiere á disolventes distintos del agua, no es posible aún una generalización, sea para los semielectrolitos ó los electrolitos fuertes, debido á las divergencias obtenidas hasta ahora en su estudio.

Para poder llegar á una aplicación de la ley de las masas, Rudolphi, Van't Hoff y Bancroft han dado unas fórmulas empíricas que no tienen conexión con la ley de Guldberg.

Según Rudolphi
$$K = \frac{x^2}{(1 - x)}$$

Según Van't Hoff
$$K = \frac{x^3}{(1 - x)^2 V}$$

Según Bancroft
$$K = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^n}{(1 - x)} = \frac{x^n}{(1 - x) V^{n-1}}$$

Livingstone, Kanolt y Morgan, han hallado una relación entre el estado de asociación de los iones y la aplicación de la ley de Ostwald, diciendo que ésta es aplicable cuando no existe asociación entre los iones y el disolvente. Arrhenius y Ostwald explican la anomalía diciendo que la ley de las masas no es aplicable al caso de los electrolitos fuertes.

Jahn supone, por el contrario, que lo que no es aplicable es la medida dada según la teoría de los iones del grado de disociación, porque ésta no es exacta, es decir, que los valores de $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ no nos dan la cantidad real de cuerpo disociado. Esta anomalía producida por la ley de Ostwald, tiene mucho más importancia de la que le dan á menudo las obras que de ella se ocupan, — por las razones siguientes:

1.º Porque puede ser que el equilibrio tal como lo escribimos no represente realmente los hechos, sea por la intervención de un fenómeno secundario ó por el número de moléculas que hacemos intervenir en la reacción.

2.º Porque conferimos á los iones, con propiedades tan distintas del átomo (cuando conviene) propiedades de tál en cuanto á afinidad.

3.º Porque admitimos que la ley de Kohlrausch nos da la medida exacta de la cantidad disociada cuando ya hay muchas razones para dudarlo.

4.º Porque admitimos la ley de Guldberg aplicable tal cual sin tener en cuenta propiedades que pueden ser peculiares á los electrolitos fuertes,

Además, eso de que la ley es aplicable á los semi-elec-

trolitos, es un poco ambiguo. ¿Cuándo deja de ser un cuerpo un semi-electrolito para transformarse en un electrolito fuerte?

Posiblemente habrá gradaciones entre ambos casos, lo que traerá como consecuencia una gradación en la exactitud de la ley de Ostwald.

Crítica de la teoría de los iones

Mencionaré ahora, tratando de ser conciso, las críticas á la teoría de los iones. Primeramente las de orden experimental, como en la de la ósmosis y luego las de los conceptos.

Luis Kahlenberg, profesor de la Universidad de Wisconsin, ha publicado sus trabajos en 1901, en el «Bulletin of the University of Wisconsin», que han sido reproducidos en «Physical Chemistry» t. V, 1901. Se ha ocupado de estudiar la relación entre los valores de la constante de disociación para electrolitos, determinada por conductibilidad y por los demás métodos á distintas concentraciones y temperaturas. En verdad, para poder comparar el número i para una determinación crioscópica ó ebulloscópica y el mismo valor obtenido de una determinación de conductibilidad, deben hacerse á la misma temperatura. Yo no conozco la forma como Arrhenius determinaba i , pero si es como lo dice Chesneau («Annales des Mines», tomo 9, p. 297, año 1906) «á la temperatura ambiente» no lo puede haber, comparado nunca con los valores obtenidos á temperaturas superiores á 100 grados para las ebulloscópicas y á inferiores á 0° para los crioscópicos. Dudo, sin embargo, que haya cometido un error de esa naturaleza, porque sino sería el mejor argumento en contra de sus suposiciones.

Resumiré las experiencias de Kahlenberg, relativas á estas investigaciones que he podido conseguir en un resumen de Chesneau. «Ann. des Mines» tomo 9, pág. 296-305, año 1906).

La cantidad de medidas hechas por Kahlenberg es muy grande, y las precauciones tomadas son tales, que dan mucho valor á sus datos. Tomaré sólo los más notables.

Medidas de Conductibilidad.

A 0° no presenta ninguna anomalía á la ley de dilución de Kohlrausch, todos llegan perfectamente hasta el valor μ_{∞} sin máximos ni mínimos.

Para comparar las conductibilidades con las medidas ebulloscópicas, las determinaciones fueron hechas á 95° y no á 100° por dificultades de técnica (ya Noyes y varios otros han llevado sus determinaciones hasta 300° y más, Ver tablas físico-químicas de 1910)

También á esta temperatura la ley de Kohlrausch es aplicable, notándose también la marcha hacia el valor μ_{∞} pero más lentamente que á 0°. Hasta aquí no hay anomalía ninguna entrando los datos de experiencia, en lo dicho, relativamente á la ley de Kohlrausch.

Medidas Crioscópicas

Se presentan aquí tipos de sales con comportamientos bien manifiestos frente á la concentración.

1.° Las soluciones CNa desde $\frac{1}{N}$ á $\frac{2}{10 N}$ presentan una pequeña variación de peso molecular, ó, lo que es lo mismo, de constante de disociación, aunque la variación sea pequeña es posible notarla y mejor aún el sentido de la variación $\frac{di}{dv} < 0$ es decir que el valor de i decrece con la dilución. Pero las determinaciones de i por conductibilidad le dan un signo distinto ($\frac{di}{dv} > 0$) lo que es más grave aún. Como conclusión «la discordancia entre las dos i no puede ser más manifiesta».

2.° Otro tipo de sales con peso molecular que crece con la

concentración como quiere la teoría de los iones, lo presenta el sulfato de magnesio. En esta sal (desde 1,5 á 0,1) se obtiene para las variaciones de i el mismo sentido con los dos métodos, pero los valores de i no son iguales.

3.º Para la otra clase de sales que presentan un máximo de peso molecular, como el sulfato de zinc, la incompatibilidad de los valores de i es más manifiesta. Mientras que i según la crioscopia pasa por un máximo, i según la conductibilidad sigue perfectamente la ley de Kohlrausch.

Así que se tiene para este caso primero $\frac{di}{dv} < 0$ por crioscopia y $\frac{di}{dv} > 0$ por conductibilidad y luego $\frac{di}{dv} > 0$ por crioscopia y $\frac{di}{dv} > 0$ por conductibilidad.

Medidas ebulloscópicas

Se pueden clasificar las sales como en el caso de la crioscopia.

1.º Sales que aumentan de peso molecular con la dilución. El ClNa se encuentra nuevamente en este caso, pero llega hasta pesos moleculares de 26.4 para una concentración 3.5 N . El valor de i para este caso es 3. Este número pone en aprietos á la teoría de los iones que sólo puede llegar hasta el valor 2 correspondiente á la disociación completa en Cl^- y Na^+ á menos que suponga un superdisociación. Además, hay la divergencia entre el signo de $\frac{di}{dv}$, que para la ebulloscopia es negativo y positivo para la conductibilidad.

2.º En el caso en que el peso molecular disminuye con la dilución, la concordancia entre los dos valores de i es bastante aceptable.

3.º En cuanto á las sales que presentan un máximo, las mismas consideraciones hechas en la crioscopia á su respecto les son aplicables en este caso. Además las diferencias entre los pesos moleculares por ebulloscopia y crioscopia muestran

que «el peso molecular es mayor á 100° que á 0° cuando la conductibilidad tiene la variación inversa, y cuando la formación de sales polimerizadas es menos probable».

Antes de pasar á las investigaciones de otros autores, es necesario hacer resaltar el hecho de que las experiencias de Kahlenberg han sido hechas con soluciones concentradas cuando expresamente las teorías aplicables llevan el nombre de «teorías de las soluciones diluídas», esto, sin embargo, no quita mucho valor á las experiencias de Kahlenberg, que muestra la divergencia entre las previsiones de Arrhenius y las constantes obtenidas según las leyes de Van't Hoff.

Albert Colson ⁽¹⁾ estudiando la transformación del sulfato crómico violeta en sulfato verde por calentamiento de sus soluciones y el fenómeno inverso por enfriamiento, ha encontrado que la solución de sulfato verde y la de violeta tienen el mismo descenso crioscópico para concentraciones iguales, (la explicación del hecho se hace posible en la forma indicada por Recoura y que Colson confirma), lo que nos lleva á la conclusión de que el número de partículas en solución es el mismo, habiendo, sin embargo, en la solución verde SO_4H_2 libre, producido por hidrólisis de la sal violeta. Sin embargo, en ambos casos la conductibilidad no es la misma, sino, por el contrario, mayor en las soluciones verdes, en las que sólo una parte de los iones SO_4 son precipitables por el Cloruro de Bario.

Así soluciones que dan el mismo descenso crioscópico 0° 41 tienen las conductibilidades que siguen:

No precipitable por Cl_2Ba	$\mu = 113$.
Precipitable sólo en parte por Cl_2Ba	$\mu = 100 \text{ á } 81$.
Precipitable totalmente por Cl_2Ba ..	$\mu = 78$.

Además, una solución de sulfato verde reciente tiene un descenso crioscópico $\Delta \theta$, y la misma solución después de cierto tiempo llega á $2 \Delta \theta$, la conductibilidad de las dos so-

(1) C. R. — 145, p. 250, 1907.
C. R. — 154, p. 256, 1912.
C. R. — 153, p. 721, 1911.
Bull. N. 12, p. 576, 1911.

Bull. N. 18-19, p. 362, 1911.
Bull. N. 3, p. 90, 1908.
Bull. N. 23, p. 1008, 1911.
Bull. N. 16-17, p. 889, 1907.

luciones, sin embargo, no varía más que de 100 á 113 para esta variación $\Delta \theta$ á $2 \Delta \theta$.

Colson observa, además, que la ley de Kohlrausch no es aplicable para las soluciones verdes y violetas, puesto que, para una solución verde reciente, la variación de conductibilidad es normal para concentraciones entre 40 gramos y 0.04 por litro, variando desde 103 á 178, pero entre 0.04 y 0.004 la variación es de 178 á 453.

Un hecho análogo pasa con las soluciones de sulfato violeta. El hecho anterior nos lleva á admitir una discontinuidad en un fenómeno á que no estábamos acostumbrados á verla, puesto que la variación de μ_v entre 0.04 y 0.004, muestra la formación de una cantidad de iones que llega á duplicar el número de los que había en la dilución 0.04.

Los hechos observados por Colson llevan una objeción seria á la teoría de Arrhenius, pero no debemos exagerarlas, porque pueden siempre interpretarse las anomalías suponiendo que á « pesar de las variaciones de ionización, el número total de partículas permanece constante, sea ya por una polimerización ó inversamente por un desdoblamiento, etc. » El problema está en resolver este punto « de acción del cuerpo disuelto sobre sí mismo » y del disolvente sobre el disuelto. Pero, sea como fuere, los experimentos de Colson dan un golpe más á la sencillez con que se admite el valor de i determinado por conductibilidad para compararlos con las i ebulloscópicas ó crioscópicas.

Para terminar con las objeciones al valor de i , mencionaré un trabajo de Fouard (1) tratando de ver la concordancia entre los valores de i por determinaciones de presión osmótica y los de la teoría Arrhenius.

Para tratar de « comprobar » como dice M. Fouard la suposición de Arrhenius de « que el valor molecular de una sal debe ser siempre más pequeño que su peso molecular químico », fueron estudiadas cuatro sales: ClK , Cl_2Ba , SO_4K_2 y SO_4Cu .

Transcribo el cuadro dado por Fouard; el volumen en

(1) Bull. N.º 6, Marzo de 1912.

que está disuelta una molécula gramo está expresado en litros:

Cl K 74.5	Volumen	1	2	4	6	12	24
	peso molecular	240	105	975	889	846	827
SO ₄ Cu PM = 159	Volumen	1	2.49	4.15	8.30	16.60	
	peso molecular	274	192	176	163	160	
Cl ₂ Ba PM = 208,3	Volumen	1	5	10	20	40	
	peso molecular	226	240	323	321	323	
K ₂ SO ₄ PM = 174,4	Volumen	2	10	20	40	80	
	peso molecular	160	97.3	68.5	64.5	61.7	

Según la teoría de los iones, debe tenerse para el peso molecular valores que disminuyen cuando aumenta la dilución, y el valor normal debe obtenerse para una concentración infinitamente grande, mientras que para una dilución infinita es el P. M. dividido por el número de iones que puede formar la sal.

Observando los números que nos da el ClK, notamos que para concentraciones grandes $\frac{N}{I}$ ($P = 22$ atmósferas según $PV = RT$) el peso molecular es 3.5 veces el peso normal, lo que nos lleva á considerar falsa la suposición de Arrhenius ó la de Van't Hoff.

Pero dejemos ahora las conclusiones categóricas, y continuando con el ClK vemos, además, que el peso molecular disminuye á medida que crece el volumen, como establece la teoría de los iones, pero lo que es esencialmente distinto es el «límite del peso molecular para una dilución infinitamente grande» que en este caso es 74.5, es decir, el peso normal y no $\frac{74.5}{2}$ como nos enseña la teoría de los iones. —

Como conclusión para este caso, diré «el ClK se comporta en las condiciones de esta experiencia como si llegara á tener en soluciones una constitución á la que corresponde la fórmula ClK recién en una dilución infinita».

El mismo razonamiento es aplicable al SO_4Cu que se comporta de una manera análoga.

Pero donde la divergencia es mayor, es en el caso del BaCl_2 , en el cual «á medida que disminuye la concentración el peso molecular aumenta».

Esto no sólo difiere «cuantitativamente» de «los valores de i por conductibilidad» sino que tiene un sentido totalmente opuesto, y aquí existe el agravante de que las divergencias se manifiestan con más intensidad en soluciones diluídas, que es el dominio predilecto de las teorías de las soluciones.

En el caso del SO_4K_2 las previsiones de la teoría de Arrhenius se encuentran plenamente satisfechas, lo que es un buen argumento en favor de la «utilización» de la membrana semipermeable de Fouard.

Este último hecho es de mucha importancia para la interpretación de los resultados obtenidos en los casos anteriores, porque nos demuestra que si existe una acción propia de la membrana semi-permeable, esta acción se manifiesta en ciertos casos solamente (Cl_2Ba , ClK, SO_4Cu), lo que nos obliga á suponer: «ó una influencia de la clase de materia que forman las sales» ó, lo que es más lógico, una «constitución tal de sus moléculas que no está de acuerdo con la suposición de Van't Hoff ó con la de Arrhenius ó con ambas á la vez».

Fouard menciona, además, las experiencias de Pfeffer relativas á las «medidas de la presión osmótica de soluciones acuosas de NO_3K » haciendo notar que los valores obtenidos y los calculados sea por la teoría de Van't Hoff, sea por la modificación de Arrhenius, no concuerdan absolutamente. En efecto, los valores de las presiones obtenidas por la experiencia son siempre inferiores á los previstos por la fórmula $PV = RT$, y con mucha más razón para los calculados multiplicando P por el número i siempre mayor que 1. Las diferencias para esta última oscilan desde un 120 % en la concentración de 6 %, hasta un 105 % en la concentración

0,8 %, mientras que para la teoría de Van't Hoff varían para las mismas concentraciones entre 45 % hasta 18 %. De lo que antecede, creo que se puede aceptar cualquier explicación excepto las dos usadas, que teniendo la ventaja de la sencillez tiene el defecto de no parecer reales.

En cuanto al valor de las experiencias de Pfeffer, recordaré lo que el mismo Fouard dice: ¿Sus experiencias, tan invocadas en el caso del azúcar, pueden considerarse como defectuosas para este caso? Sin embargo, el método operatorio y las condiciones eran las mismas en ambos.

En las experiencias de Pfeffer se encuentra, además, un hecho análogo al encontrado por Fouard, y es «que el peso molecular obtenido por medida de la presión osmótica, es tanto más próximo al normal, siendo siempre mayor, cuanto mayor es la dilución»; así para la concentración 6 %, el peso molecular hallado es 154, cuando debía tener teóricamente ($PV = RT$) 101, mientras que según Arrhenius debe ser 69; y para la concentración 0.8 % el obtenido es 109,2 (ya la diferencia con el normal 101, es pequeña) cuando según Arrhenius debe ser 54.5.

Las divergencias expresadas así en esta forma son más visibles.

En resumen, estas experiencias, las de Fouard y las de Pfeffer muestran para ciertas sales, (electrolitos en todos los casos) que el peso molecular del cuerpo disuelto, decrece á medida que crece el volumen, y tiene como límite para una dilución infinita, el peso molecular normal, como en el caso de un cuerpo orgánico no electrolito.

En otras palabras: «la presión osmótica nos revela en estos casos, que siendo menor el número de partículas activas en solución que el deducido teóricamente, debe admitirse que las moléculas se hallen asociadas y que esta asociación se haga nula para la dilución infinita».

Debemos recordar que á pesar de estos hechos que implican una anomalía para los valores de i , dejan en algunos casos sitios á la teoría de los iones, porque si admitimos, que es el número de partículas el que fija el valor de la «presión osmótica» podemos suponer una disociación en iones,

y condensar las moléculas restantes de tal manera, que el número total de corpúsculos permanezca constante.

Pasemos ahora á estudiar las mismas anomalías en soluciones no acuosas (1).

En lo que á éstas se refiere, se pueden mencionar como anómalos todos los casos en que la ley de Kohlrausch no se verifica, á más de aquellos en que el peso molecular de la substancia disuelta es normal á pesar de la conductibilidad que tiene la solución, ó que es anormal para conductibilidades que no lo dejan suponer.

El número de estas anomalías es tan grande, que se puede decir que constituyen la regla para todos los casos. Algunos hechos nos mostrarán el valor del significado dado á i y de su medida por el método de la conductibilidad.

Dutoit (2) encuentra para muchas sales disueltas en acetona el peso molecular normal, á pesar de su elevada conductibilidad. Lo mismo encuentra Kahlenberg y Lincoln para las soluciones de cloruro férrico en nitrobenzene. Como caso muy interesante hay que mencionar las experiencias de Franklin y Kraus, que usan como disolvente el amoníaco líquido, y encuentran, pesos moleculares normales, medidos por la elevación del punto de ebullición á pesar de la elevada conductibilidad de la solución (3) Walden y Tsentnerschwer (4) al determinar los pesos moleculares con SO_2 como disolvente, midiendo la presión osmótica encuentran que no se verifica la ley de Kohlrausch más que en ciertos casos, y que los valores de i por el método osmótico y por conductibilidad no tienen «nunca el mismo valor».

Los valores de i por el método osmótico muestran el mismo comportamiento que los obtenidos por Fouard para las soluciones acuosas.

Las experiencias de Walden concuerdan con las de Schlamp para soluciones en alcohol propílico (5) que obtiene

(1) Datos Bibliográficos, y un conjunto notable de esto hay en Gazz. Chim. It. 37. I. 1907. G. Carrara.

(2) Bull. (3) — 19 — 321.

(3) Zeit. für Physik Chem. t. 29, p. 351.

(4) Zeit. » » t. 39, p. 513.

(5) Zeit. für Physik Chem. t. 6, p. 453.

para i por la hipótesis de Van't Hoff, valores iguales ó inferiores á 1, mientras que por conductibilidad son siempre mayores que la unidad. Los estudios de Werner de las soluciones de sales metálicas en piridina, hacen ver la influencia grande del disolvente, en el fenómeno de la «ionización» y la inaplicabilidad de la ley de Kohlrausch á la medida del valor de i , puesto que en algunos casos el peso molecular disminuye con la dilución y en otros aumenta, lo que hace imposible el establecimiento de una regla.

En estos casos tampoco hay que considerar ó interpretar las anomalías, tal como nos la da la experimentación, diciendo inmediatamente que no caben dentro de la teoría de los iones, porque si en muchos casos puede ser así, hay otros en que existe una interpretación posible que haga aplicable la hipótesis de Arrhenius.

Dando por terminadas éstas objeciones á la teoría de los iones por las discordancias de los valores de i pasemos á la interpretación dada por la teoría á la «afinidad química» considerándola una función del grado de disociación y más aún, «como que el grado de disociación es una medida de la afinidad química».

Con este criterio de «afinidad química» se ha podido medir los valores correspondientes á ácidos y bases, comparándolos con los mismos valores obtenidos por medidas de catálisis siendo la concordancia perfecta.

Si la conductibilidad eléctrica de un cuerpo en solución nos da la medida de su «afinidad» «actividad» ó «avidez», tendrá también relación directa con la velocidad con que procede una reacción posible con otro cuerpo, puesto en presencia «y desde el momento en que se acepta que la reacción es producida por los iones, nada es más lógico que suponer reacciones rápidas en soluciones muy ionizadas y por lo tanto muy conductoras; y á la inversa, reacciones muy lentas en casos de disociación escasa».

La verdad de esta suposición está amenazada muy seriamente, por los casos en que no sólo hay discordancia, sino que hay contradicción, sin que haya posibilidad de alguna interpretación.

Además, el valor de la constante de disociación que interviene en la medida de la afinidad (la relación entre las afinidades de dos ácidos ó bases es proporcional á la raíz cuadrada de sus constantes de disociación) obtenida por la ley de Ostwald, no tiene el carácter de constante, así que la aplicación para casos de ácidos ó bases fuertes debe hacerse por medio de las fórmulas empíricas ya mencionadas. Este defecto quita mucho de su mérito á esta aplicación de la teoría de Arrhenius, que tiene muchas veces concordancias admirables con las medidas de afinidad por otros métodos. Como tipo de anomalía, mencionaré las experiencias de Kahlenberg relativas á las velocidades de reacción en soluciones no acuosas.

Kahlenberg ⁽¹⁾ se propuso verificar la hipótesis anterior en casos de doble descomposición donde «tuviera lugar la formación de un cuerpo insoluble, en soluciones que fueron excelentes aisladores».

Tomó como disolvente el bencene ⁽²⁾ encontrando, después de purificado una conductibilidad muy inferior á 10^{-7} , usando un método especial debido á la gran resistencia del líquido á ensayar, lo que por otra parte le permitía usar corriente continua y un galvanómetro sensible como indicador.

Como sales solubles en bencene ha empleado oleatos de cobre, de níquel y de cobalto, comprobando previamente su pureza y disolviéndolas en bencene con las mayores precauciones para impedir la absorción de agua. «La conductibilidad de las soluciones así obtenidas es igual, ó mejor dicho del mismo orden que la del bencene puro». Como reacción ha estudiado en estas soluciones la acción del HCl, que puede dar lugar á la formación de Cl_2Cu , Cl_2Co Cl_2Ni insolubles en bencene. Ha hecho lo mismo con algunos cloruros solubles en bencene.

Las soluciones bencénicas de ácido clorhídrico son también tan poco conductoras como el bencene solo.

La experiencia la realiza haciendo pasar una corriente

(1) The Journal of Physical Chemistry, Enero 1902.

(2) También éter de petróleo, ligroína, piridina, etc.

de HCl por la solución de los oleatos, notando, tanto en el caso del Cu como del Ni y Co una precipitación «instantánea de Cl_2Cu , Cl_2Ni ó Cl_2Co , sin que en el momento de la precipitación haya variación alguna en la conductibilidad.

Creo que esta experiencia no necesita comentarios, porque el hecho de la existencia de una reacción instantánea en soluciones que no son conductoras es bien manifiesta y visible.

Kahlenberg realiza también la doble descomposición con soluciones bencénicas de Sn Cl_4 , PCl_3 , SiCl_4 , que tienen la resistencia eléctrica del bencene. Y nota en todos estos casos una «precipitación instantánea de Cl_2Co , Cl_2Ni ó Cl_2Co ».

Además de estos hechos, en la misma memoria hay otros no menos interesantes relativos al comportamiento de la solución de HCl. Así los carbonatos de sodio, calcio y bario no son atacados, mientras que el Zn amalgamado ó no, se disuelve con desprendimiento de H y el contacto de una lámina de platino no produce variación alguna.

Es sabido que el ácido clorhídrico no se combina con el amoníaco si no se encuentran en presencia de agua; este hecho ha sido suficiente, para que una generalización absoluta, en hechos análogos, basada en la teoría de los iones, sentara como condición primordial la ionización y por lo tanto la intervención del agua para que pudiera tener lugar la reacción. Sin embargo, el HCl seco ataca al MnO_2 seco.

Kahlenberg estudia la reacción $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{ClNH}_4$ en soluciones bencénicas, mezclando dos soluciones de NH_3 y HCl perfectamente anhidras y desprovistas de conductibilidad y nota «una formación instantánea de ClNH_4 sin variación de la resistencia». Lo mismo sucede con soluciones de HCl y de piridina formándose, inmediatamente clorhidrato de piridina. Es interesante la observación de que bastan vapores de bencene para que la reacción tenga lugar.

Casos análogos han sido estudiados por otros investigadores; así Zecchini (1) ha hallado que la velocidad de ataque

(1) Gazz. Chim. Itali. 27-1

del Zn por soluciones de HCl en distintos disolventes, no guarda relación con el grado de disociación del ácido; así en soluciones etéreas es más rápido que en soluciones acuosas, siendo el grado de disociación mayor en éstas que en las primeras, en las que es casi igual á cero.

Patten (1) ha estudiado en una cantidad de casos la velocidad de ataque por el HCl llegando á la conclusión de que no se puede establecer ninguna ley general en lo que se refiere á velocidad de ataque y su relación con el grado de disociación.

De los hechos anteriormente expuestos, se ve que en soluciones no acuosas la suposición de Arrhenius de que «sólo los iones pueden combinarse» tiene muchos caracteres de ser falsa, ó por lo menos no aplicable, lo que limita mucho el campo de su acción en lo que se refiere á la interpretación de reacciones y sobre todo á la medida de la afinidad. La consecuencia más sabia que de esto puede desprenderse es que usemos con más cautela de estas suposiciones, que aunque sean sencillas, son falsas ó parecen no son reales.

En cuanto á las soluciones acuosas, la concordancia es muy grande y todos los hechos de experiencia dejan que sea aplicable ampliamente. Existe, sin embargo, la objeción de que la ley de Ostwald no es exacta, y que dejamos librada á las fórmulas empíricas la medida del valor de K , donde no vemos la relación entre la ley de Kohlrausch y la de Guldberg, y á pesar de esto en seguida las aplicamos para estudiar el equilibrio y deducir la ley que liga la afinidad con la conductibilidad.

Las críticas de los conceptos que sirven de base á la teoría de los iones puede referirse ya al mecanismo de la ionización y al hecho mismo de esta separación en iones, ya á una condición indispensable y que ha sido olvidada, como lo hace Traube.

Colson hace suya una objeción hecha ya por Berthelot, diciendo «que la separación de una molécula en iones no está en relación con una causa tan débil como la disolución».

(1) The Journal of Physical Chemistry, 7, 152, 1903.

Es manifiesto que el desdoblamiento en iones de una sal disuelta como el Cl_2Mg está en contradicción con el efecto térmico correspondiente, puesto que aun despreciando el calor necesario para separar la molécula del Cl en dos átomos, el trabajo para la descomposición en $\text{Cl}_2 + \text{Mg}$ absorbería 151.000 calorías, lo que bastaría para congelar una cantidad grande de solución si no admitimos una producción muy grande de calor en el fenómeno de la disolución. En verdad al disolverse un cuerpo en un líquido, puede dar ó no una solución conductora, hecho que traducimos como una disociación en iones ó como una ausencia de ésta. Ahora bien, qué diferencia hay entre los fenómenos de la disolución en uno y otro caso?

Si no existe, ó no admitimos una diferencia en el fenómeno mismo, considerado desde el punto de vista de la variación de energía según el estado final que tome la solución de «conductor» y no conductor, vemos que la teoría de los iones deja librado al disolvente la propiedad de «ionizar» sin que se haya establecido una relación cualquiera entre una variación térmica, eléctrica ó de otra energía, que permita poner de acuerdo ambos casos. Me parece, citando un caso particular, que «si una solución acuosa de HCl está constituida por H^+ y Cl^- y una solución bencénica del mismo, por moléculas simples ó dobles ó como sea, pero nunca por H^+ y Cl^- , existe entre ambas, una diferencia fundamental que debe estar ligada á algún hecho ó á alguna propiedad del disolvente que permita explicar esta diferencia.

En cuanto á las objeciones de Traube, tienen el mismo carácter que las hechas á la teoría de Van't Hoff, y tanto, que en su memoria las coloca juntas (ver teoría osmótica) y dice: «se trata de una crítica á las teorías modernas de las soluciones, tanto de la osmótica como de la electrolítica, y en ambas noto el error *que un factor de energía, el factor de intensidad*, ha sido olvidado y que sólo se ha tenido en cuenta el factor de capacidad». Las consideraciones que podríamos hacer acerca de este factor que él llama «cohesión» son las mismas que hemos hecho al ocuparnos de la misma crítica á la teoría de Van't Hoff.

Traube se ocupa además, de algunas suposiciones que sirven de fundamento á las aplicaciones de la teoría; entre otras la explicación de los valores del calor de neutralización. Es sabido que la cantidad de calor desprendida en la neutralización de ácidos fuertes por bases fuertes es igual á la de la formación del agua, sucediendo lo mismo para el ácido acético, mientras que para el ácido valérico se obtiene todavía un valor mayor.

Traube al ocuparse de ésto, dice: «Si la ley de los calores de neutralización vale para ácidos y bases fuertes no debe extrañarnos, puesto que la diferencia entre los valores de la cohesión de los ácidos y las sales respectivas es la misma. Pero cuando el ácido acético da el mismo calor y el valérico aun mayor, es un hecho que no debe despreciarse como hace Ostwald. Y según mis ideas se puede decir, que debido á la cohesión muy pequeña del ácido acético, el trabajo necesario para separar este ácido del disolvente es menor que el necesario para separar el HCl y la diferencia entre los dos trabajos corresponde al trabajo de ionización».

El trabajo de ionización, dice Traube, no es igual á cero, como Ostwald supone!

El razonamiento de Ostwald es conocido: «Siendo el calor de neutralización del ácido acético igual al de los ácidos fuertes y siendo la disociación del ácido acético muy pequeña y la de sus sales total, el trabajo para transformar el ácido acético en iones CH_3 , COO y Me^+ , debe ser nulo». Traube expone su disconformidad con esta manera de ver, diciendo «que si los calores de neutralización son próximamente iguales, es debido á la diferencia de los valores de cohesión de los ácidos».

Las observaciones que van directamente á la teoría de Arrhenius, Traube las encabeza por una frase que dice:

«El olvido de la cohesión se venga en la teoría de los iones en una forma terrible», y continúa. «Debemos recordar que se puede aumentar una magnitud de energía tanto por aumento del factor de capacidad, como de uno de intensidad. En la teoría de Arrhenius se ha aumentado

solamente el factor de capacidad que es el número de partículas, mientras que se ha olvidado la cohesión que ejerce el mismo efecto en las constantes coligativas».

Por estas razones el significado y la interpretación de los valores de i obtenidos por la conductibilidad es muy atacable. En soluciones diluídas es posible reconducir la marcha de los puntos de congelación á una variación del número de partículas, pero en soluciones concentradas no pasa así: «siendo necesario admitir una marcha paralela entre la cohesión de los iones y los puntos de congelación; y con la introducción de los valores de la cohesión es posible hacer que las soluciones concentradas entren en la teoría de los iones».

Traube admite que la cohesión es la fuerza ionizante, diciendo: «cuanto más grande es la cohesión entre disolvente y disuelto, tanto mayor es la ionización».

«La formación de los iones en soluciones acuosas está acompañada por una formación de un «ion hidrato», y siempre una molécula y un ion se unen á la partícula de agua más próxima, dando un mono-hidrato muy hábil».

«Con esta suposición se puede llegar á las leyes de Raoult y de Van't Hoff conservando las viejas ideas de Clausius y evitando las de Arrhenius, que constituyen una oposición entre las fuerzas químicas y electrostáticas de los iones que están diametralmente opuestas á las ideas de Faraday y Helmholtz».

«La teoría de Arrhenius—termina Traube—me parece basada sobre un error fundamental.»

Entre los autores que se han ocupado de la crítica de la teoría de los iones, Chesneau lo ha hecho en una forma bastante completa, haciendo primero las críticas de orden teórico y luego las de orden experimental.

Éstas últimas ya figuran en el conjunto que precede á esta parte, así que daré solamente un resumen de las primeras.

PROPIEDADES ADITIVAS, VELOCIDAD DE REACCIÓN, ETC.

Da como objeción la posibilidad de explicar (1) todas las propiedades aditivas de las soluciones salinas, admitiendo la hidrólisis de la sal en ácido y base libre: «basta en efecto, admitir la disociación del cuerpo disuelto en dos partes cualesquiera, dotada cada una de propiedades específicas para llegar á las mismas conclusiones».

En lo que se refiere á la relación entre la conductibilidad y la velocidad de reacción, ésta puede ser debida á una causa más general que la disociación. Esta concordancia puede explicarse suponiendo que la velocidad de reacción está expresada por una función análoga para todos los ácidos y si esta función de cierta propiedad está ligada en la misma forma con la concentración, es lógico que se haya encontrado una concordancia tan grande.

La disminución de actividad de un ácido por adición de una de sus sales, cree Chesneau que es explicable por la hidrólisis de la sal añadida que pone en libertad un ácido ó una base fuerte capaz de retardar la acción del primero.

LEY DE LA TERMONEUTRALIDAD

Es conocida la importancia de esta ley como argumento en favor de la teoría de los iones. Pero según Chesneau puede tener interpretación más general basada en el segundo principio de la termodinámica.

En toda reacción real el efecto térmico es la suma correspondiente al trabajo compensado y al trabajo no compensado (2).

$$Q = T (S_a - S_b) + T P$$

El término $T (S_a - S_b)$ es el calor compensado co-

(1) Annales des Mines. t. 9, pág. 283.-1906.

(2) Duhem. Thermodynamique et Chimie, pág. 109 - 111.

responsiente á la variación de entropía entre el estado inicial y final.

El término TP corresponde al calor no compensado cuyo valor siempre positivo nos da una medida de la distancia al punto de reversibilidad del sistema.

En efecto el valor TP en las reacciones reversibles debe ser igual á 0, porque si no lo fuera el sistema no estaría en equilibrio y tendería al que TP es nulo, es decir á un sistema reversible y por lo tanto en equilibrio.

En las dobles descomposiciones que son reacciones de equilibrio se debe verificar:

$$Q = T (S_a - S_b)$$

La experiencia muestra que en todas las reacciones, el calor compensado no es más que una pequeña porción del calor total, siempre que se haya podido medir el calor compensado y no compensado. Como el calor de saturación de los ácidos por las bases más fuertes no es superior á quince calorías, se concibe entonces que el calor desprendido en una doble descomposición salina, tal como:



no represente más que una débil fracción de las 15 calorías.

La misma propiedad se verifica en otras reacciones en que no es necesario la intervención de los iones. Así en la reacción:



Si la suposición anterior es exacta debe verificarse que los calores de combustión del Mg en el oxígeno y el Cl, á la temperatura de reversibilidad, deben tener valores muy aproximados. En efecto la diferencia es sólo de 7 cal. 8.

Con la reacción:



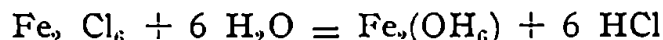
reversible al rojo, se verifica exactamente lo mismo, es decir que las reacciones (Fe + O) y (H₂ + O) desarrollan una cantidad de calor proximately igual.

Y tomando todas las reacciones reversibles conocidas se

llegaría á la conclusión, que en estas reacciones los calores de combinación de los dos sistemas opuestos son casi iguales, es decir, á la ley de la termoneutralidad de las sales.

Menciona Chesneau como objeción la «discordancia entre los fenómenos de hidrólisis y la teoría de los iones».

Según Ostwald «el sentido de una reacción es el que conduce al sistema menos ionizado»; sin embargo, la reacción:



se produce haciendo aumentar el número de iones por cuanto el HCl que se ha formado está mucho más ionizado que el Fe_2Cl_6 .

Las críticas de Chesneau han merecido de Hollard un artículo publicado en la *Revue Generale des Sciences*, en el que la considera como una de las que están mejor fundadas.

Hemos visto en cada uno de los puntos de la disociación electrolítica el valor que tiene cada uno de ellos y creo que no es necesario otro análisis para llevar al espíritu dudas muy serias acerca del valor tan grande que se le ha atribuído. No pretendo con esto disminuirle el mérito que ha tenido y que aun tiene, sino dejar las cosas en su justo medio.

Para terminar con este capítulo, mencionaré brevemente la llamada teoría de los solvatos, que al decir de su autor C. Jones ⁽¹⁾ «comienza allí donde termina la de la disociación electrolítica».

Esta teoría es el fruto de doce años de investigaciones realizadas en la Carnegie Institution de Wáshington, por Jones y sus discípulos.

Comienza por admitir el autor la teoría de Arrhenius, y con esta base establece lógicamente como hecho general que «los iones y ciertas moléculas se combinan con cantidades variables de disolvente». El «solvato» es, pues, la partícula disuelta, cuya constitución depende de la concentración de la solución, en la forma que nos indica la ley de Guldberg, esto es «que la cantidad de moléculas de disolvente que forman la partícula de «solvato» es tanto mayor cuanto mayor es la dilución.

(1) *Journal de Chimie Physique*, t. 9, No 2, p. 217; 1911.

En algunos casos la «solvación» es muy grande; así en una solución $\frac{N}{I}$ de CaCl_2 los $\frac{2}{5}$ del agua total están combinados, y en una $\frac{3N}{I}$ los $\frac{5}{6}$, lo que hace que las soluciones no sean $\frac{N}{I}$ y $\frac{3N}{I}$ sino $\frac{1,5N}{I}$ y $\frac{10N}{I}$ respectivamente.

Esta variación influirá notablemente sobre las propiedades coligativas de la solución. Pero tengamos en cuenta que con esta solvación podemos explicar los valores encontrados por Morse y Berkeley y Hartley para la presión osmótica que son mayores que los calculados, pero nunca los hallados por Fouard que son más pequeños.

Jones atribuye sobre todo al ión, la propiedad de formar «solvatos» lo que hace que su teoría esté basada sobre la de Arrhenius; y si con esto consigue las ventajas de la gran obra realizada por la teoría de los iones ésta le resulta también un inconveniente por las anomalías que presentan las leyes que sirven de base á dicha teoría.

La teoría de los «solvatos» llena una condición que no había sido satisfecha ni por la de Van't Hoff ni por la de Arrhenius, que es la acción del disolvente sobre el disuelto, pero sin embargo, tampoco puede ser una teoría general, por cuanto se basa en la de Arrhenius que no lo es.

Queda así terminado el capítulo referente á las teorías de las soluciones.

CAPÍTULO II

Hidrólisis

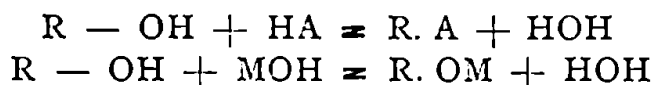
En toda solución se encuentran en presencia por lo menos dos clases de moléculas, las del cuerpo disuelto y las del disolvente, y podemos suponer entre ellas todas las acciones posibles tanto químicas como físicas.

La acción de las moléculas del cuerpo disuelto sobre sí mismas puede originar, ya una «condensación molecular» en la que la partícula condensada tenga los mismos caracteres constitutivos que las que la forman, ya una condensación con carácter de combinación química que puede cambiar sus propiedades químicas.

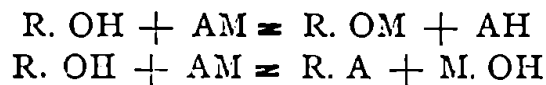
Pero estas acciones no nos ocuparán por el momento. Consideremos ahora la acción del disolvente sobre el disuelto ó la inversa. Debido al gran número de moléculas del cuerpo disolvente, (consideramos soluciones diluídas) frente á las del cuerpo disuelto, las acciones mutuas deben manifestarse con mucha intensidad. Pudiendo éstas ser acciones de asociación ó de «combinación molecular» y más aún de descomposición. Esta última posibilidad es la que más nos interesa en nuestro caso, por cuanto es la que más tiene los caracteres de acción química.

El disolvente como se admite por regla general, no

tiene sobre el disuelto esta clase de acciones, sea por la poca actividad de los átomos ó grupos atómicos que forman su molécula, ó por la pequeña afinidad entre estos mismos grupos con los cuerpos disueltos ó con los productos de descomposición posibles de estos cuerpos. Así si consideramos un alcohol como disolvente, su OH ó el H de su oxhídrido son los más activos, teniendo ya frente á un ácido ó una base acciones manifiestas. Esta reacción puede representarse por la siguiente ecuación:



Estas dos acciones pueden presentarse en los casos de disolución de una sal en esta forma:



Creo, sin embargo, que este caso no ha sido estudiado.

Podríamos lo mismo considerar otros disolventes y hallaríamos siempre que existe una posibilidad de descomposición del cuerpo disuelto.

Pero el caso más interesante por ser el más estudiado, es el del agua cuya acción química bastante grande hace posible las acciones de descomposición en una forma accesible al estudio. La acción química del agua se manifiesta sobre las sales produciendo la reacción inversa que las engendró. El fenómeno recibe el nombre de hidrólisis. Si consideramos una sal constituida por un resto ácido A y un metal M, tendremos para la ecuación de descomposición:



Tal es el símbolo general que nos representa la reacción, dentro del cual pueden entrar todas las variantes posibles.

El primero que reconoció el fenómeno y su importancia fué Rose, (1) quien encontró para las sales formadas por cantidades equimoleculares de ácido y base, que: en solución acuosa presentaban en algunos casos reacción ácida

(1) Pogg. Ann. t. 83. - 132 - 417 - 1851.

y en otros alcalina. Así sales como CNK , CO_3 , K_2 y CrO_4K_2 tenían reacción alcalina mientras que SO_4Cu , $(\text{NO}_3)_2$, Hg , Fe_2Cl_6 eran ácidos. Esto indujo á Rose á suponer que la sal se encuentra descompuesta en ácido y en base llamando al proceso de la descomposición «hidrólisis».

Este es el término que hoy usamos para el mismo fenómeno. Analizando la expresión de esta descomposición y la misma para soluciones alcohólicas, vemos que en ambas hay una separación del cuerpo en ácido y base, lo que muestra una analogía entre el agua y el alcohol. Lo mismo se verificaría si consideráramos un ácido como disolvente.

Este fenómeno de hidrólisis para las soluciones acuosas de sales tiene mucha importancia por la frecuencia con que se presenta y puede decirse que «teóricamente» todas las sales en solución acuosa se encuentran hidrolizadas y que las diferencias son únicamente cuantitativas.»

Para dar una idea aproximada del valor de la afirmación hecha más arriba, mencionaré algunos casos en que se ha podido comprobar la hidrólisis; es indudable que en muchos compuestos de la química orgánica ya el fenómeno que considero como hidrólisis, se ha interpretado siempre como una acción química, así que no haré más que recordar su existencia sin ocuparme de los casos particulares.

Las sales que más se prestan para el estudio de la hidrólisis son aquellas en que la afinidad entre el ácido y la base es menor, puesto que en estos casos es lógico suponer que la acción del agua que tiende á separarlos encuentra menos resistencia y el fenómeno será más visible.

En algunas sales de metales alcalinos se ha podido demostrar que la hidrólisis llega á producir una descomposición casi completa en ácido y base.

El sulfuro de potasio K_2S en soluciones acuosas, se encuentra descompuesto en SH_2 y KOH . Bechamp (1) ha podido separar el H_2S libre, arrastrándolo con una corriente de hidrógeno ó por evaporación en el vacío. Según Thomsen, la descomposición tiene lugar según la ecuación :



(1) C. R., t. 67, 1868, pág. 825.

En soluciones diluídas sólo se encuentran en presencia KOH y SHK, esto es que la descomposición del SK_2 ha sido total.

Los polisulfuros de potasio, así como el sulfuro y polisulfuros de Na., presentan en solución acuosa los mismos caracteres que el sulfuro de potasio.

El carbonato potásico presenta el mismo fenómeno, siendo la hidrólisis la que da reacción alcalina á sus soluciones y hace posible el desprendimiento de anhídrido carbónico.

Un caso idéntico lo presenta el carbonato de sodio, en el cual es posible verificar lo dicho para el carbonato de potasio. Los acetatos de potasio y sodio se hallan descompuestos en ácido acético y álcali, como lo ha demostrado Dibbits ⁽¹⁾, que ha dado también una medida del grado de hidrólisis.

Los cianuros alcalinos tienen en solución acuosa una reacción netamente alcalina, debida á la hidrólisis que ha producido una separación en CNH y álcali. La presencia del HCN libre es fácil ponerla en evidencia arrastrándolo por una corriente de aire ⁽²⁾.

Pero un caso interesante sobre todos, lo presentan las soluciones acuosas de borato sódico, por su comportamiento con el NO_3Ag . Si á una solución concentrada de $B_4O_7Na_4$ se añade una solución de NO_3Ag , se producirá un precipitado blanco de Borato de Ag. como resultado de una doble descomposición. La dilución de la solución no hace más que provocar la disolución del precipitado. Si en vez de una solución concentrada de $B_4O_7Na_4$ usamos una solución diluída y le añadimos como antes NO_3Ag , no se producirá ya borato argéntico, sino un precipitado negro de Ag_2O , en la forma que podría hacerlo una solución de NaOH. Esta reacción no es posible explicarla, sino admitiendo la hidrólisis del $B_4O_7Na_4$.

Un caso aun más interesante lo presenta el ClNa por la afinidad grande con que suponemos que están unidos el Cl y el Na.

(1) Van't Hoff, t. 1, pág. 123.

(2) Shields - Zeit für Physik Chemie, t. 12, pág. 167. Naudin Berichte, t. 9, pág. 1433.

Emich ha conseguido demostrar que se encuentra hidrolizado por medio de un sencillo experimento (Bull. Soc. Ch. 1907, p. 1292).

A una gota de agua en estado esferoidal se añade un pequeño cristalito de Cl Na , después de un momento se echa la gota de agua en una solución alcalina de tornasol y se podrá notar la reacción ácida de la gota. Si el resto del cristal se disuelve en agua se podrá ver fácilmente que la reacción es alcalina. Las sales de Rubidio, Cesio y Litio tienen los mismos caracteres que las de Na y K .

Las sales de amonio presentan netamente el fenómeno de la hidrólisis como lo han demostrado Neumann y Rucker (1) destilando las soluciones á 100° , habiendo sido arrastrado el amoníaco y quedando en solución la sal con un exceso de ácido libre; han estudiado el Cloruro, Bromuro, Sulfocianuro, Sulfato, Cromato, Oxalato, Fosfato, etc.

El sulfuro de Ca . es descompuesto rápidamente en caliente en SH_2 y Ca (OH)_2 ; el cianuro se comporta lo mismo que el de K .

El Cl_2Mg se encuentra hidrolizado sobre todo á altas temperaturas donde ha sido estudiado por Döbereiner.

Entre las sales que no es posible dudar de la hidrólisis, se encuentran las de Al , cuyas soluciones tienen netamente reacción ácida é invierten la sacarosa.

El Cl_3Al ha sido estudiado por Ley, por Bruner y por Denham (2) usando métodos distintos; llegan, sin embargo, los tres autores á demostrar la existencia de la hidrólisis.

Lo mismo para otras sales de aluminio como el nitrato y sulfato (Bruner loc. cit.).

Las sales de Fe . presentan también las características de las demás hasta ahora mencionadas. El cloruro ha sido estudiado por Malfitano y Michel (3) teniendo en cuenta las experiencias de Fousereau sobre la variación de conductibilidad con el tiempo. Llegan estos autores á encontrar plenamente justificada la suposición de que la sal se en-

(1) Journal für praktische Chemie, 74, pág. 249, 1906.

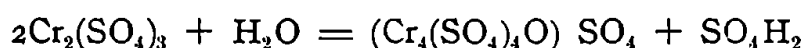
(2) Journal of the chem. Soc. , t. 93, p. 41.

(3) C. R. t. 145. p. 185. 1907.

cuentra hidrolizada, cosa que por otra parte había sido demostrada por Bruner, por la inversión de las soluciones de sacarosa. El sulfato férrico tiene análogo comportamiento.

Pero el caso más notable y manifiesto de hidrólisis lo presenta el $(\text{SO}_4)_3 \text{Cr}_2$, en cuyas soluciones acuosas se ha verificado lo dicho por Recoura.

La ecuación que representa el equilibrio es según este autor:



Recoura (1) demostraba la existencia del ácido libre por el calor de neutralización con $\text{Na}(\text{OH})$.

Whitney (2) usaba el mismo procedimiento de neutralizar el ácido con $\text{Na}(\text{OH})$, pero el indicador era la conductibilidad eléctrica de la solución, que pasa por un mínimo cuando se encuentra el ácido libre totalmente saturado. Denhan, por el potencial de un electrodo de hidrógeno, llega también á encontrar la hidrólisis del mismo sulfato, y á pesar de que difiera en la parte cuantitativa del fenómeno, el hecho esencial es que la hidrólisis existe.

Consideraré ahora la hidrólisis en las sales de cuatro cuerpos, en las que este fenómeno tiene una gran importancia por la intensidad con que se presenta; me refiero al As. Sb. Bi. Sn.

El cloruro de arsénico da lugar á un equilibrio de esta forma:



Con el Bromuro se forma una sal básica.

El cloruro de antimonio ha sido estudiado, por una cantidad de investigadores (3); la descomposición conduce á un equilibrio heterogéneo, por la formación de SbOCl .

El bromuro no solamente es descompueto en una forma análoga por el agua sino también por alcohol absoluto.

Las sales halogenadas de Bismuto han sido estudiadas por René Dubrissay, conduciendo las tres en solución acuo-

(1) Ann. Chin. Phys. (7) 4, pag. 494, año 1895.

(2) Zeit für Physik Chem. t. 20, p. 40.

(3) Ver Gmelin Kraut; t. III, pag. 740.

sa, á equilibrios heterogéneos por la formación de sales básicas. La reacción está representada por la fórmula:



El nitrato de Bismuto es descompuesto poniendo en libertad NO_3H , precipitando una sal tanto más básica cuanto mayor es la dilución.

El Cl_2Sn es descompuesto por adición de agua precipitando una sal básica.

El SnCl_4 se encuentra muy hidrolizado comportándose sus soluciones más bien como una mezcla de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ y HCl .

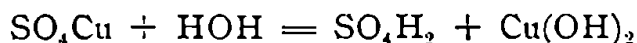
Las soluciones límpidas al principio precipitan después de un tiempo $\text{SnO}(\text{OH})_2$.

En las sales de Hg es posible reconocer la hidrólisis por la reacción ácida de sus soluciones y por la precipitación de sales básicas.

En el $(\text{ClO}_4)_2$ Hg la hidrólisis llega hasta 37 % en una dilución $\frac{N}{1024}$.

El sulfato de cobre presenta un interés especial por la discusión sobre si estaba su solución hidrolizada ó no, (ver Gmelin Kraut); á esta discusión pone término la siguiente experiencia de Vanzetti, que ha conseguido mostrar la hidrólisis por una separación del ácido y la base. En un tubo se coloca una solución de gelatina con fenolftaleína, alcalinizada débilmente; una vez solidificada la gelatina, se añade una solución de SO_4Cu y después de un cierto tiempo la coloración rosada de la gelatina va desapareciendo á partir del contacto con la solución de SO_4Cu y la parte próxima á este contacto muestra un enturbiamiento y una coloración azulada.

La interpretación del fenómeno no puede ser más sencilla. La sal se encuentra descompuesta en SO_4H_2 y $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



Como la velocidad de difusión del SO_4H_2 es mucho mayor que la del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, se efectuará la separación y el

SO_4H_2 decolorará la fenolftaleína, mientras que el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitará en el seno de la gelatina enturbiándola.

Añadiré que las sales de Ni, Co, Zn, Mg, Th, Ce, se encuentran también hidrolizadas como lo ha demostrado Denham (1) por el método electrométrico.

Las sales de zinc tienen en solución acuosa, reacción netamente ácida, lo que hace suponer en seguida la existencia de la hidrólisis. Por otra parte, el SO_4Zn , Cl_2Zn , $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$, Fl_2Zn , Br_2Zn , I_2Zn , hidrolizan perfectamente la sacarosa á la temperatura de 100° .

Me parece que los hechos anteriormente expuestos, pueden servir de base á la admisión de la hidrólisis como un fenómeno común á todas las soluciones acuosas como lo supone Rosenstiehl.

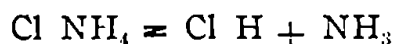
Tan general es el fenómeno que se estudia, que ya es posible encararlo como una propiedad general de las soluciones acuosas.

Rosentstiehl (2) considera que esta propiedad puede explicarnos ciertas anomalías en las soluciones acuosas, y sobre todo el significado y el valor de i .

Recuerda este autor que ya Sainte Claire Deville, inducido por las experiencias de Graham sobre la difusión y basado en las suyas sobre la disociación, había supuesto que la molécula disuelta «puede disociarse por la dilución». Pero ha confundido la disociación con lo que nosotros llamamos hidrólisis.

«La idea de disociación se aplica á los casos en que la molécula ocupa un volumen mayor que el que se deduce de la teoría atómica, mientras que la hidrólisis corresponde á las soluciones en la que la presión osmótica es superior á la calculada según la ley de Van't Hoff».

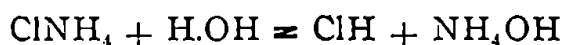
En los dos casos el fenómeno produce un aumento en el número de partículas; así para disociación del ClNH_4 se tiene



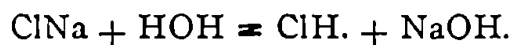
(1) Loc. cit.

(2) Bull. (4), t. I, pág. 879.

y en la hidrólisis:



que en el caso del ClNa tiene como equivalente:



En los tres sistemas el número de partes activas se encuentra aumentado por el hecho de la disociación y en los casos en que los valores de las constantes coligativas sean el doble de los encontrados teóricamente, debe admitirse que la descomposición es total.

Transcribo un párrafo de Rosenstiehl. ¿Podemos admitir que una sal en solución acuosa se encuentra descompuesta en ácido y base por intervención química del disolvente? ¿Que una molécula de ClNa se encuentre separada en NaOH y HCl?

« En algunos casos la prueba directa no puede darse, pero los hechos químicos son tan numerosos que permiten concluir que hay hidrólisis y con tal seguridad, que más bien sería necesario demostrar lo contrario. »

Basado luego en la propiedad de que el cloro de las fucinas es precipitado instantáneamente por el $\text{NO}_3 \text{ Ag}$, llega con mucha razón, á suponer que la precipitación de Cl es debida á una hidrólisis previa y que la doble descomposición, según las leyes de Berthollet no tiene lugar sino después de la hidrólisis. Esta propiedad de precipitar rápidamente el halógeno con $\text{NO}_3 \text{ Ag}$, es común á varios éteres, mientras que otros como el IoCH_3 , tardan un tiempo muy largo. Estas diferencias son fácilmente explicables si admitimos que los éteres que precipitan rápidamente en solución acuosa con $\text{NO}_3 \text{ Ag}$, sufren una hidrólisis rápida que pone en libertad el ácido, mientras que para los que precipitan lentamente debemos suponer una hidrólisis muy lenta.

Entre las sales pasa lo mismo, así el aceto-cloruro-férrico se comporta como el ioduro de metilo precipitando muy lentamente; lo mismo pasa con los sulfatos de cromo que precipitan muy lentamente ó no precipitan con $\text{Cl}_2 \text{ Ba}$.

Añade luego el autor: « La hidrólisis previa es necesaria para que la doble descomposición pueda tener lugar

tanto con los éteres como con las sales; inversamente si ella tiene lugar indica que ~~que~~ ha habido hidrólisis ».

Como existen el tipo de descomposición rápida y el de descomposición lenta, Rosenstiehl supone que en el primer caso los compuestos son de «hidrólisis rápida» ó «estenolitos» y en el segundo de «hidrólisis lenta» ó «bradolitos». Como ejemplos típicos se pueden tomar:

	Bradolitos	Estenolitos
Éteres:	Ioduro de metilo	Cloruro de trifenilmetano
Sales:	Aceto cloruro férrico	Cloruro de sodio.

Da luego algunos ejemplos que confirman el valor de la clasificación para compuestos inorgánicos y en especial para los orgánicos.

En otra memoria del mismo autor hay tres ejemplos de sales minerales en los que la hidrólisis es bien manifiesta.

Rosenstiehl trata luego de explicar la razón de la actividad del agua, diciendo: «Su actividad química deriva de la facilidad con la cual el agua se desdobla en condiciones determinadas, según el esquema:



Reacción reversible y bien diferente de la disociación por vía seca encontrada por Sainte Claire Deville.

Hagamos algunas reflexiones sobre la «hidrólisis» tal como la supone Rosenstiehl.

El admitir, como admite, que el fenómeno es tan general, sin hacer más diferencias entre éteres y sales, que las de velocidad de hidrólisis, creo que es un hecho plenamente justificado y que no tiene ningún carácter de hipótesis.

Esta aproximación entre éteres y sales y la deducción de las leyes de Berthollet para las soluciones acuosas, tiene muchas ventajas; entre otras, la de hacer intervenir al disolvente agua como primordial é indispensable para poder explicar el estado de las sales y éteres en la solución, factor que había sido muchas veces descuidado. Pero lo que sí hay de hipótesis hasta ahora, es la faz cuantitativa del fenómeno, llegando á admitir «que en todos los casos que el valor de i

sea igual al número de átomos ó grupos atómicos que forman la molécula » la hidrólisis de la sal es total.

La suposición de Rosenstiehl, y sus memorias en las que con su lógica habitual llega á sentar la generalidad de la hidrólisis, son motivos suficientes para apreciar mucho su obra.

Hasta ahora me he ocupado solamente de la faz cualitativa del fenómeno, haciéndolo á grandes rasgos; en las siguientes páginas trataré de dar una idea acerca de la faz cuantitativa de acuerdo con la ley de Guldberg y Waage, y las modificaciones que han llevado la introducción de la hipótesis de Arrhenius y la de Werner Pfeiffer.

MECANISMO DE LA HIDRÓLISIS

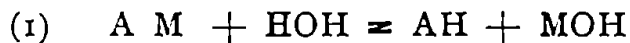
APLICACIÓN DE LA LEY DE GULDBERG Y WAAGE

Pueden considerarse varios casos según que el equilibrio sea homogéneo, ó heterogéneo ó que la sal esté formada por una base fuerte y ácido fuerte ó por una base fuerte y un ácido débil ó á la inversa.

Tendremos en cuenta solamente los casos de sistemas homogéneos, porque la aplicación de la ley Guldberg, se puede hacer lo mismo considerando cuáles son las masas activas que permanecen constantes en los sistemas heterogéneos durante la reacción.

Expondré primero las aplicaciones de la ley de Guldberg sin ninguna suposición accesoria.

Primer caso: ácido fuerte y base fuerte.



$$\text{Concentraciones} = \frac{1 - x}{v}, \quad m, \quad \frac{x}{v}, \quad \frac{x}{v},$$

La condición de equilibrio será, supuesto m constante:

$$K_1 \frac{m \cdot (1 - x)}{v} = K_2 \frac{x^2}{v^2}$$

$$K = \frac{x^2}{(1 - x) v}$$

Es decir, que la cantidad de sal descompuesta aumentaría con la dilución.

Segundo caso: ácido débil y base fuerte ó á la inversa. Se llegará con las mismas consideraciones, á la condición:

$$K = \frac{x^2}{(1 - x) v}$$

Tercer caso: Una sal de «ácido y base débil». En el equilibrio (1) cuando A y M son débiles se debe verificar la misma relación que en las anteriores, así:

$$K_1 \frac{1 - x}{V} \cdot m = \frac{x^2}{v^2}$$

$$K = \frac{x^2}{(1 - x) v}$$

Relación que también nos dice que la hidrólisis debe crecer con el volumen. Sin embargo, los casos de sales estudiadas muestran que la hidrólisis es independiente del volumen y que la ecuación que la representa no debe contener á ésta variable (1).

El valor de K está dado por la relación.

$$K = \frac{x^2}{(1 - x^2)} \text{ donde no figura el volumen.}$$

A esta expresión llegaremos luego introduciendo las suposiciones de Arrhenius. Pertenecen á este tipo sales como el acetato de úrea y acetato de anilina, etc.

Como ya lo he dicho, no debe entenderse como teoría de

(1) Journal Chem. Soc. 77, 5 - 1900. Zeit für Physik Ch. 4 - 319, 1889; 32, 137 - 1900; 32 - 318 1900, 5.18. 1890.

la hidrólisis los casos de aplicación de la ley de Guldberg y Waage, sino como simples medidas de ella, que pueden ser en algún modo una representación de su mecanismo.

Consideremos ahora los mismos casos teniendo en cuenta las hipótesis que nos da la teoría de los iones.

Arrhenius pudo explicar, partiendo de las propiedades de los iones y del grado y constante de disociación, el comportamiento de la hidrólisis con la variación de concentración, aun en los casos en que la ley de Guldberg aplicada directamente no daba resultados satisfactorios.

APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE ARRHENIUS

Si consideramos una sal disuelta en agua, los equilibrios que se escriben de acuerdo con las ecuaciones y símbolos químicos son susceptibles de una representación teniendo en cuenta la teoría de los iones.

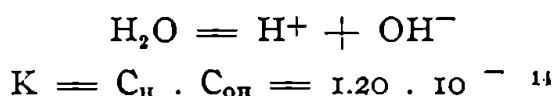
Según esta teoría, la «afinidad» es una función de la constante de disociación, así que en nuestro caso, para aplicar las ideas de Arrhenius es necesario conocer esta constante de disociación para cada uno de los cuerpos que hemos puesto en presencia que tengan acción química.

Representaremos simbólicamente la reacción por la siguiente ecuación:



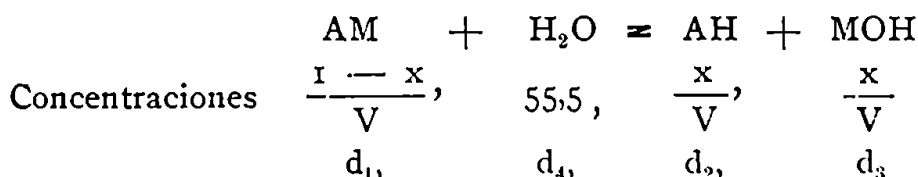
Tendremos que considerar previamente el grado de disociación que corresponde al H_2O puesto que en todos los casos estudiaremos su acción.

El agua se encuentra disociada en iones H^+ OH^- de tal manera que esté satisfecha la ley de Guldberg:



Este valor de K nos da la afinidad del agua para cualquier reacción de esta índole. Según Arrhenius, este valor

de K debe ser el que fija el de la constante de hidrólisis; si K fuera nulo, la hidrólisis también lo sería. En otros términos, la hidrólisis de las sales en soluciones acuosas es debida á la actividad de los iones H y OH que se encuentran en la solución, debido á una ionización previa del agua; esta condición constituye la base de la teoría de la hidrólisis de Arrhenius. Si consideramos ahora la reacción:



Siendo la cantidad inicial de AM una molécula gramo disuelta en un litro de agua, (55,5 Mols) y la cantidad descompuesta en el equilibrio, x mols, y suponiendo que d_1, d_2, d_3, d_4 son los grados de disociación, tendremos para la expresión de equilibrio según Arrhenius:

$$\frac{1-x}{V} d_1 \cdot 55,5 \cdot d_4 = \frac{x}{V} \cdot d_2 \cdot \frac{x}{V} \cdot d_3$$

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{d_1 d_4}{d_2 d_3} \cdot 55,5$$

Pero se puede llegar á la expresión de equilibrio considerando que tiene lugar éste entre las partes no disociadas.

$$\begin{aligned} K & \frac{1-x}{V} \cdot (1-d_1) \cdot 55,5 (1-d_4) \\ & = \frac{x}{V}(1-d_2) \cdot \frac{x}{V}(1-d_3) \\ (1) \quad K & \frac{(1-d_1)(1-d_4)}{(1-d_3)(1-d_2)} 55,5 = \frac{x^2}{(1-x)V} \end{aligned}$$

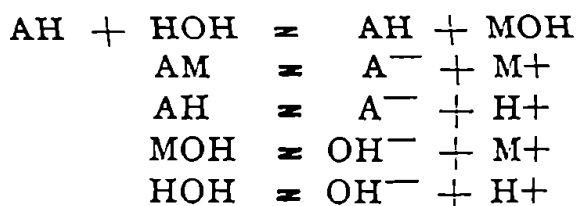
Hasta ahora hemos considerado únicamente un caso general que también se resuelve con la aplicación de la ley de Guldberg.

Pero podemos distinguir netamente dos casos (1).

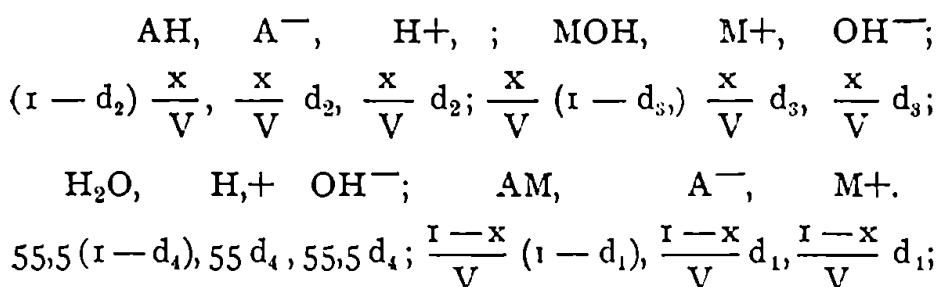
- 1.º Sal formada por una base débil y un ácido fuerte.
- 2.º Sal formada por un ácido débil y una base débil.

(1) H. Ley Zeit. für Physik Ch. 30. 1889, p. 193.

PRIMER CASO.—Consideremos los equilibrios posibles:



Los cuerpos químicos y iones que se encuentran en el momento del equilibrio son:



Si consideramos el caso de la base débil y ácido fuerte, encontraremos para la expresión de la ley de Ostwald en la isoterma de disociación de esta base débil:

$$\begin{aligned} K_3 (1 - d_3) \frac{x}{V} &= \left(\frac{x}{V} d_3 + \frac{1-x}{V} d_1 \right) \\ &\left(\frac{x}{V} d_3 + 55.5 d_4 \right) \end{aligned}$$

Despreciando los valores de $\left(\frac{x}{V} d_3 \right)$ por ser muy pequeño respecto á $\left(\frac{1-x}{V} d_1 \right)$ y haciendo lo mismo con $55.5 d_4$ frente á $\left(\frac{x}{V} d_3 \right)$, tendremos como expresión final:

$$1 - d_3 = \frac{(1-x) d_1 d_3}{K_3 V} \quad (2)$$

Para la misma ley de Ostwald aplicada al caso de la disociación del agua tendremos:

$$K_4 \cdot 55.5 (1 - d_4) = \left(\frac{x}{V} d_2 + 55.5 d_4 \right) \left(55.5 d_4 + \frac{x}{V} d_3 \right)$$

y por las mismas razones que antes, despreciando $55,5 d_4$ frente á $\frac{x}{V} d_2$ y $\frac{x}{V} d_3$ tendremos.

$$1 - d_4 = \frac{x^2 d_2 d_3}{V^2 K_4 55,5} \quad (3)$$

pero de la expresión (1) sacamos, combinándola con la (2) y la (3)

$$K = \frac{1 - d_2}{1 - d_1} \cdot \frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{K_4}{K_3}$$

en esta expresión K , que es una función de la constante de hidrólisis, está expresada en función del grado de disociación del ácido fuerte d_2 , de la sal d_1 , y de las constantes de disociación K_4 del agua y K_3 de la base débil. Para soluciones diluídas encontraríamos que $d_1 = d_2$, luego:

$$K = \frac{K_4}{K_3} \text{ es decir, que la constante «de hidrólisis de una}$$

sal formada por un ácido fuerte y una base débil es igual á la relación que existe entre la constante de disociación del agua y la constante de disociación de la base débil».

De la (2) y (3) se saca:

$$\frac{K_4}{K_3} = \frac{x_2}{V(1-x)} \cdot \frac{d_2}{d_1} \cdot \frac{1}{55,5}$$

y si $d_1 = d_2$

$$\frac{K_4}{K_3} = \frac{x^2}{(1-x)V} \cdot \frac{1}{55,5}$$

expresión que nos permite conocer el valor de x en función de las constantes K_4 y K_3 . Si se tratara del caso de una sal de ácido débil y base fuerte ésta última expresión tomaría la forma:

$$\frac{K_4}{K_2} = \frac{x_2}{(1-x)V} \cdot \frac{1}{55,5}$$

Daremos, pues, las expresiones que tienen para Arrhenius los valores de las constantes de hidrólisis en ambos casos.

Caso del ácido fuerte y base débil

«La constante de hidrólisis está medida por la relación entre la constante de disociación del agua y la constante de disociación de la base».

Caso del ácido débil y base fuerte

«La constante de hidrólisis está medida por la relación entre la constante de disociación del agua y la del ácido débil.

SEGUNDO CASO. Queda por considerar la hidrólisis de una sal formada por un ácido y base débil. Pueden servirnos las notaciones usadas para el caso anterior.

Tenemos que determinar para este caso la constante de disociación del ácido débil; por analogía, con (2) tendremos:

$$1 - d_2 = \frac{(1 - x) d_1 d_2}{K_2 V} \quad (4)$$

Reemplazando en la expresión (1) los valores $1 - d_2$, $1 - d_3$, $1 - d_4$, obtenidos en (2) (3) y (4), llegaremos á la expresión:

$$K = \frac{K_4}{K_2 K_3} \frac{(1 - x) d_1^2}{V(1 - d_1)} \quad (5)$$

en el cual el término $\frac{(1 - x) d_1^2}{V(1 - d_1)}$ es constante puesto que no es más que la «constante de la disociación de la sal» así que la expresión puede escribirse:

$$K = \frac{K_4}{K_2 K_3} C. \text{ expresión que nos dice}$$

que el valor de K es una constante «independiente del volumen». De las igualdades (2), (3) y (4) se puede llegar á la expresión:

$$\frac{K_4}{K_2 K_3} = \frac{x^2}{(1 - x)^2 d_1^2} \frac{(1 - d_2)(1 - d_3)}{55,5(1 - d_4)}$$

$$\frac{K_4}{K_2 K_3} = \frac{x^2}{(1 - x)^2 d_1^2} \frac{1}{55,5} \quad (6)$$

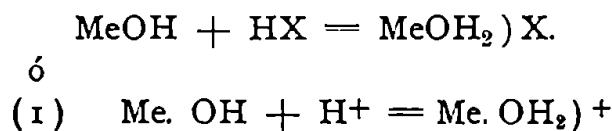
expresión que equivale á la anterior porque d_2 , d_3 y d_4 difieren poco de O. En la expresión (6) se ve manifiestamente que el valor $\frac{K_4}{K_2 K_3}$ no depende de ninguna manera, del volumen. Así que para esta clase de sales, «el valor de la constante de hidrólisis es igual á la relación entre la constante de disociación del agua y el producto de las constantes de disociación del ácido y la base, y no depende en ninguna forma del volumen que ocupa la solución» (1).

A pesar de los resultados, que en los casos estudiados están de acuerdo con la experimentación, todas las deducciones hechas según la teoría de los iones deben emplearse con las precauciones que nos indican las anomalías que conocemos de sus leyes.

Teoría de la hidrólisis de Werner y Pfeiffer.

Esta teoría está basada también en las de los iones, pero tiene la originalidad de la interpretación del mecanismo de la hidrólisis para ciertos casos especiales (2). La hipótesis fundamental estriba en la interpretación de la formación de ciertas sales en solución acuosa.

Si consideramos un hidrato de un metal pesado al que llaman «hidroxocuerpo» MeOH, que es capaz de transformarse por adición de una molécula de ácidoXH, en un compuesto de adición MeOH₂)X (la llamada «Acuosal») la reacción estará representada por:



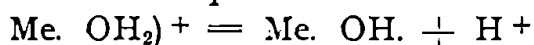
(1) Bibliografía ver Mellor. Chemical Statics and Dynamics; Van't Hoff, Chimie Physique.

(2) Berichte 40 t. 4. p. 4036.—19 7.

Así que en una solución acuosa de una «acuosal» ésta tendrá la constitución $\text{Me. OH}_2) \text{X}$ ó $\text{Me. OH}_2)^+ + \text{X}^-$

Pero si aceptamos que la ecuación (1) puede representarnos un sistema reversible, la sal tendrá en solución, moléculas de «hidroxocuerpo» á más de iones hidrógeno que le darán el carácter ácido.

En una palabra, el fenómeno de hidrólisis para Werner y Pfeiffer se reduce al equilibrio.



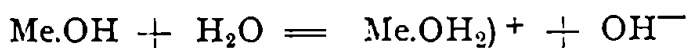
y la condición del equilibrio es:

$$\frac{C_{\text{Me.OH}} \cdot C_{\text{H}}}{C_{\text{Me.OH}_2})} = K_{\text{hidrólisis}}$$

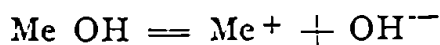
Se puede demostrar que esta expresión es idéntica á la de Arrhenius. Si $C_{\text{H}} \cdot C_{\text{OH}} = K_{\text{H}_2\text{O}}$ reemplazado C_{H} en la anterior :

$$(2) \frac{C_{\text{Me.OH}}}{C_{\text{Me.O.H}_2}) \cdot C_{\text{OH}}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{hidrólisis}}$$

Pero la expresión $\frac{C_{\text{Me.OH}}}{C_{\text{Me.OH}_2}) C_{\text{OH}}}$ no es más que la inversa de la constante del equilibrio:



que es análogo al equilibrio:



Así que la expresión $\frac{C_{\text{Me.OH}}}{C_{\text{Me.OH}_2}) C_{\text{OH}}} = \frac{1}{K_{\text{Base}}}$ de

donde para la expresión (2) se obtiene:

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Base}}} = K_{\text{hidrólisis}}$$

que es idéntica á la que hemos visto en la teoría de Arrhenius.

Pero á pesar de la igualdad en la expresión matemática, la interpretación del fenómeno es totalmente distinta.

En efecto, Arrhenius atribuye la hidrólisis á la disocia-

ción del agua porque es evidente que si en esta suposición hacemos $K_{H_2O} = 0$ el valor $K_{\text{hidrólisis}} = 0$.

Con la nueva teoría la constante de disociación del agua no tiene nada que ver en la hidrólisis de la sal, excepto en la retrogradación del equilibrio por la presencia de los iones de H.

Según la suposición de Werner y de Pfeiffer puede decirse «que la hidrólisis de las sales de metales pesados es tanto mayor cuanto mayor es la tendencia del «acuometalión» $Me(OH_2)^+$ á formar iones H^+ ó á la inversa tanto mayor es la hidrólisis cuanto menor es la afinidad del H^+ por el «hidroxocuerpo».

Con este criterio es posible establecer el significado de la inversa de la constante de hidrólisis que no es más que la constante «de la formación de complejos».

A pesar de que ésta teoría puede explicar otros hechos como el carácter anfótero de algunos «hidroxocuerpos» me parece que tiene el inconveniente de no tener en cuenta la acción química del disolvente que es el factor que debe aparecer en primera línea en una teoría como la de la hidrólisis en la que el fenómeno principal es la acción química del agua.

Pero las consideraciones que lo han llevado á Werner á establecer la teoría, tienen el carácter común á toda la obra que ha realizado que es la de poder dar á los cuerpos en solución una fórmula que represente lo más aproximadamente el edificio molecular.

Queda así terminado este capítulo referente á las acciones químicas del disolvente en el que aparecen en primera línea las acciones del agua, debido á que su acción está mejor estudiada y que hasta ahora parece ser el disolvente más apropiado para todo el estudio de las soluciones.

APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER
VAN'T HOFF

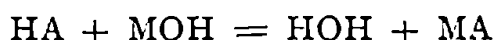
El principio de Van't Hoff-Le Châtelier, es aplicable tanto á los sistemas homogéneos como heterogéneos en la zona de reversibilidad.

Este principio, conocido también como principio de Le Châtelier Braun es una expresión cualitativa del segundo principio de la Termodinámica. En las memorias de Gibbs se ha encontrado también su expresión matemática, á lo menos en su esencia.

Daré la forma general del principio: «Si en un sistema en equilibrio físico ó químico se modifica cualquiera de los factores de acción, tiene lugar una reacción que si se hubiera producido sola, hubiera originado la variación inversa del factor considerado».

O también: «Toda acción exterior produce en un cuerpo ó un sistema en equilibrio, un cambio cuyo sentido es tal que la resistencia opuesta por el cuerpo ó el sistema á la acción exterior aumenta».

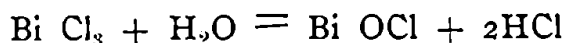
Para el caso de la variación del factor temperatura en la hidrólisis, hay que tener en cuenta el signo térmico que debemos dar á la reacción. Si la formación de una sal ha tenido lugar según la reacción:



que podemos suponer exotérmica, y si la reacción inversa que es la hidrólisis tiene lugar en la forma:



Su signo térmico será el correspondiente á una reacción endotérmica ($q < 0$). Pero este carácter no debe ser común á los fenómenos de hidrólisis, sino cuando las reacciones estén representadas por las ecuaciones anteriores, pero puede darse perfectamente un caso en que la descomposición de la sal sea exotérmica, como pasa en el caso del $Bi Cl_3$,



En donde la formación de Bi OCl y HCl á partir de Bi Cl_3 y H_2O es una reacción exotérmica (Thomsen).

Estas condiciones hay que tenerlas muy en cuenta en la aplicación del principio Le Châtelier Braun.

Si suponemos que la hidrólisis es endotérmica, que será el caso general, «toda elevación de temperatura no hará más que aumentar la hidrólisis, y á la inversa una disminución de temperatura».

«En el caso de una reacción exotérmica la elevación de la temperatura hará disminuir la hidrólisis, y á la inversa un descenso de temperatura».

A este último tipo pertenece la hidrólisis del Bi Cl_3 como lo ha demostrado René Dubrissay (loc. cit).

Pero á más del sentido de variación de K es posible medir esta variación teniendo en cuenta el segundo principio de la termodinámica, llegándose á la expresión conocida:

$$(1) \quad \frac{d \log. K}{dT} = - \frac{q}{2 T^2}$$

donde K es la constante de equilibrio y q la cantidad de calor desarrollado ó absorbido en la reacción que se efectúa á la temperatura absoluta T .

El signo de $\frac{d \log. K}{dT}$ depende del signo que tenga q en cada reacción.

Consideremos el caso de una reacción «endotérmica», el signo de q será negativo y la expresión (1) será:

$$\frac{d \log. K}{d T} = - \frac{-q}{2 T^2} > 0$$

es decir, que la hidrólisis aumenta con la temperatura.

Si suponemos el caso de una reacción exotérmica, tendremos que el signo de q es positivo obteniendo así:

$$\frac{d \log. K}{d T} = - \frac{q}{2 T^2} < 0$$

en este caso, se ve que la hidrólisis disminuye con la temperatura.

En el caso de $q = 0$ la variación de K con la temperatura es nula.

En la hipótesis de Arrhenius, la expresión de esta variación tiene otro significado.

Si consideramos el caso de una sal de ácido fuerte y base débil la expresión de la constante de hidrólisis es:

$$K = \frac{K_4}{K_3} \quad \text{y la variación de } K \text{ con la}$$

temperatura, dependerá de la relación de las variaciones de K_3 y K_4 , lo que puede muy bien no tener relación con el signo térmico de la reacción; me parece, pues, un defecto grave de la suposición de Arrhenius.

CAPÍTULO III

Métodos de medida y reconocimiento de la hidrólisis

Como la hidrólisis de una sal trae por consecuencia su desdoblamiento en un ácido y una base, será posible reconocerla y medirla en muchos casos por las propiedades del ácido ó de la base.

En el caso de una sal, formada por un ácido fuerte y una base débil, el carácter de la solución acuosa será el del ácido; y á la inversa si se trata de una sal de una base fuerte y un ácido débil.

Mencionaré en primer término los métodos de reconocimiento de la hidrólisis y luego los de medida.

1.º Para reconocer la hidrólisis de una sal neutra se puede emplear un indicador sensible al ácido ó á la base. El tornasol se presta admirablemente, siendo muy superior á la heliantina y fenolftaleína. Puede usarse con provecho el lakmoide.

2.º Si una sal y especialmente una sal de un metal pesado está hidrolizada, es posible separar la base libre del ácido por la diferencia entre las velocidades de difusión de ambos. Así el caso del SO_4Cu estudiado por Vanzetti ha-

ciéndolo difundir en el seno de gelatina solidificada, y midiendo la marcha del ácido por la decoloración de la fenolftaleína alcalinizada previamente.

Lo mismo usando un dializador de Graham que permite hacer la separación con facilidad y reconocer el ácido ó la base en el líquido que ha podido atravesar la membrana de pergamino.

3.º Por el comportamiento de la solución en dobles descomposiciones, que sólo se puede interpretar admitiendo una hidrólisis previa.

Así los carbonatos alcalinos (1) que se comportan como si contuvieran hidratos, « formando con las sales de los metales pesados, carbonatos tanto más básicos cuanto más diluída es la solución ».

Lo mismo el borato de sodio que en soluciones concentradas puede dar con nitrato de Ag. un borato de plata, mientras que en soluciones diluídas precipita óxido como podría hacerlo una solución de soda.

4.º Podría compararse con este hecho, el fenómeno que presentan ciertas sales neutras de poder ser tituladas con soluciones alcalinas, usando un indicador como la fenolftaleína (2). El número de estas sales es muy grande, tanto que comprende á todas las de metales pesados. El precipitado que se forma es una sal básica, y la cantidad de álcali necesaria es inferior siempre á la que se requiere teóricamente.

5.º En muchos casos debido á una propiedad especial del ácido ó la base, es posible reconocer inmediatamente la hidrólisis; así las soluciones de carbonatos alcalinos que por ebullición abandonan anhídrido carbónico. Algunas sales como los osmiatos alcalinos, que en solución acuosa tienen el olor del ácido ósnico ó cianuros en los que se puede reconocer el CNH, se encuentran indudablemente hidrolizadas.

La hidrólisis es manifiesta cuando el desdoblamiento origina un ácido ó base insoluble.

(1) Rosc. *Traité pratique d'analyse chimique* — Pogg. Ann. t. 186, p. 101. — Rosenstiehl Bull. (4) 5 Febrero de 1908, p. 86.

(2) H. Ley Z. für Physik Chemie 30. 1899.

En ciertos casos la acción del agua es tan enérgica que se llega á una incompatibilidad de la sal en su presencia. Así la imposibilidad de formar carbonato ó sulfuro de aluminio en soluciones acuosas se explica por un fenómeno de hidrólisis.

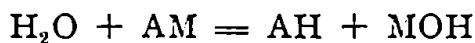
A más de estos métodos podrán usarse todos aquellos que sirvan para la medida y especialmente los que permitan una separación del ácido ó de la base.

MÉTODOS DE MEDIDA

- 1.º Por la velocidad con que tienen lugar las reacciones de catálisis por influencia de un ácido ó una base.
- 2.º Por conductibilidad.
- 3.º Por medidas de F. E. M.
- 4.º Por partición entre dos disolventes.
- 5.º Por separación del ácido ó base volátil.
- 6.º Por consideraciones teóricas teniendo en cuenta la afinidad del ácido y la base y la constante de disociación del agua.

I. MÉTODO DE LA VELOCIDAD DE CATÁLISIS

Si consideramos una sal hidrolizada según el esquema



vemos que el carácter de la solución será ácido si se trata de una sal de ácido fuerte y básico si de una sal de ácido débil. Si la sal estudiada tiene reacción ácida en solución acuosa será posible medir la hidrólisis por inversión del azúcar de caña ó del acetato de metilo siempre que se puedan excluir acciones del cuerpo disuelto que molesten la reacción.

La velocidad de reacción en el caso del azúcar de caña es:

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x) \quad \text{de donde:}$$

$$\int \frac{dx}{(a - x)} = K \int dt$$

$$\frac{1}{t} \cdot \log_e \frac{a}{a - x} = K$$

El valor de K está fijado indudablemente por la velocidad de inversión, y como ésta es una función continua de la concentración del ácido, tendremos que si se determina para distintas concentraciones, este valor de K nos puede dar la variación de la hidrólisis con la dilución, lo que nos permite aplicar la ley de Guldberg para la ecuación arriba escrita.

Pero el problema puede tener una solución más completa puesto que nos permite conocer la cantidad de ácido libre á cada temperatura.

Si determinamos para una sal hidrolizada la isoterma de los valores de K tomando como variable independiente á la concentración, «tendremos la variación isoterma de K para la variable concentración». Ahora si determinamos la misma variación, á la misma temperatura para el ácido «fuerte libre» que forma la sal, tendremos «la variación isoterma de K para la variable concentración», correspondiente al ácido.

En estas condiciones, si representamos en ejes coordenados, con las mismas unidades, los dos fenómenos tomando como abscisas las concentraciones moleculares y como ordenadas los valores de K, tendremos que «á los valores iguales de la ordenada en ambos casos, corresponden iguales concentraciones de ácido libre en la solución, y esta concentración está determinada por el valor de la abscisa de la curva correspondiente al ácido».

Además, podemos estudiar la variación de la constante de equilibrio con la temperatura, «determinando los valores de K á distintas temperaturas, para el ácido y la sal», y haciendo con distintas isotermas la comparación hecha más

arriba con una, podremos encontrar la expresión que nos dé el valor de K en función de la temperatura.

Para que sean realizables las determinaciones indicadas, es necesario:

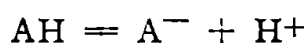
1.º Que la sal no tenga acción sobre el poder rotatorio del azúcar.

2.º Que la sal neutra no invierta el azúcar.

3.º Que el azúcar no tenga acción sobre la constante del equilibrio de hidrólisis.

4.º Que la presencia de la sal neutra no modifique la acción invertidora del ácido libre.

La segunda y cuarta de estas condiciones no son ciertas por cuanto las sales neutras invierten el azúcar, y la sal neutra de acuerdo con la teoría de Arrhenius, debe modificar la constante del equilibrio:



En cuanto á la forma de realizar las medidas, se pueden seguir las indicaciones de Ostwald-Luther. (Manuel Practique des Mesures Physico-Chimiques).

En el método de medida por hidrólisis del acetato de metilo podríamos hacer las mismas consideraciones que hemos hecho para el anterior.

Cuando se trate de una sal de base fuerte se deberá usar una reacción en que los álcalis funcionen como catalizadores.

Bredig y Will ⁽¹⁾ al tratar de encontrar una medida por la afinidad de las bases por un método distinto al de la conductibilidad, hallaron una reacción catalítica con todas las condiciones que exigían; se trata de la transformación de la hiosciamina en atropina por medio de los álcalis, que es una reacción puramente catalítica en la que la ley de Guldberg es perfectamente aplicable.

⁽¹⁾ Berichte, t. 71, p. 2777 - 1888.

II. METODO DE LA CONDUCTIBILIDAD ELÉCTRICA

Si consideramos una sal formada por la unión de un ácido débil y una base fuerte, disuelta en un líquido en que se verifique la ley de dilución de Kohlrausch y la de Ostwald, como es el caso del agua, podemos utilizar estas leyes y los principios de la teoría electrolítica para tratar de resolver el problema de la medida de la disociación hidrolítica.

Ya hemos visto en la parte general como la teoría de los iones interpreta el fenómeno de la hidrólisis, y como llega á establecer las ecuaciones de equilibrio. Ahora veamos como podemos llegar á medir el grado de hidrólisis, por la conductibilidad. Si consideramos una sal que no está hidrolizada, ó que se admite que no lo está, tendremos para μ_{32} y μ_{1024} dos valores que difieren para sales determinadas de una cantidad más ó menos constante. Supuesto que esa diferencia creciera mucho, se debe atribuir á una hidrólisis de la sal que dando lugar á la formación de un ácido ó una base fuertemente disociada aumenta la conductibilidad.

Veamos como se vale Ley del procedimiento para estudiar la hidrólisis. Supone que se trata de una sal formada por ácido fuerte y base débil ó á la inversa y establece primero la relación:

$$(1) \quad \mu_{1024} = C_T n_1 n_2 + \mu_{32}$$

donde C_T es una constante y n_1 y n_2 dos números que dependen sobre todo de la valencia del anión y del catión, así que en sales normales, sin hidrólisis, el valor de C_T debe ser constante para sales de constitución análoga á la misma temperatura.

$$C_T = \frac{\mu_{1024} - \mu_{32}}{n_1 n_2}$$

Establecida esta condición, supone que la conductibili-

dad de una sal hidrolizada (suponiendola formada por un ácido fuerte y una base débil) está dada por la relación:

$$L = (1 - x) \mu_1 + x \mu_2$$

donde μ_1 es la conductibilidad de la sal no descompuesta y μ_2 la de la sal descompuesta. Pero μ_1 es igual á la de una «sal normal» y μ_2 es la conductibilidad del ácido fuerte. Despejando x tendremos:

$$x = \frac{L - \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}$$

Para determinar el valor de x en el volumen $V = 1024$ debemos reemplazar μ_1 por μ_{1024} y μ_2 por μ_{∞} .

Pero como no nos es posible determinar directamente el valor μ_{1024} lo obtendremos de la relación (1).

$$\mu_{1024} = C_T n_1 n_2 + \mu_{32}$$

$C_T n_1 n_2$ es aproximadamente una constante igual á 19 para sales del tipo $BaCl_2$ y á 26 para sales del tipo $LaCl_3$. Así que el valor de μ_{1024} lo obtendremos para la temperatura de 25° sumando 19 ó 26 unidades al valor μ_{32} . En cuanto al valor μ_{∞} es el del ácido fuerte que forma la sal, así que la expresión final es:

$$x = \frac{L - \mu_{1024}}{\mu_{\infty} - \mu_{1024}}$$

En el caso de que la conductibilidad L obtenida para la sal en la dilución 1024 fuera igual á μ_{1024} se tendría $x = 0$, es decir, el caso de una sal no hidrolizada.

Ley toma como tipos de sales normales el Cl_2Ba para el cual el valor $C_T n_1 n_2$ es 18,8 y el Cl_3La en el cual el valor $C_T n_1 n_2$ es 26.

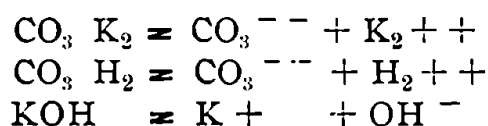
Para algunas sales estudiadas obtiene Ley:

Sales	$\mu_{1024} - \mu_{32}$	Hidrólisis para el volumen 1024
$AlCl_3$	39,9	4.5 %
$PbCl_2$	31,3	4.4 %
$O_2U_2(NO_3)_2$	36,3	5.9 %
$Hg(ClO_4)_2$	113,4	37.0 %

A pesar de los datos obtenidos el método no se usa porque se ha encontrado, como dice Farmer que la diferencia $\mu_{1024} - \mu_{32}$ no es constante para sales normales.

Existe una modificación del procedimiento que quizás permita una medida de la hidrólisis. Si á una sal hidrolizada añadimos un exceso de ácido ó de base, la disociación disminuirá y podemos suponer que la disociación hidrolítica es nula.

Si consideramos el caso del carbonato de potasio, donde el equilibrio hidrolítico puede ser representado por (1) $\text{CO}_3\text{K}_2 + 2\text{H.OH} \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{H}_2 + \text{KOH}$. pudiendo existir entre los iones las siguientes relaciones:



Pero si se añade un exceso de potasa el equilibrio (1) es desplazado y podemos considerar que no existe CO_3H_2 libre.

Interviniendo así sólo en el transporte de las cargas eléctricas los iones CO_3^{--} y K_2^{++} del CO_3K_2 y K^+ y OH^- de la potasa añadida.

Ahora veamos, que podemos sacar de la conductibilidad del álcali y la del CO_3K_2 en agua y en álcali. Si designamos con $C_{\text{H}_2\text{O}}$ la conductibilidad del CO_3K_2 en H_2O , C_{KOH} la de la misma en álcali y c_{KOH} la de la solución de KOH , tendremos que:

$C_{\text{KOH}} - c_{\text{KOH}} =$ conductibilidad de CO_3K_2 sin hidrólisis y por fin:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} - (C_{\text{KOH}} - c_{\text{KOH}}) = F. \text{ hidrólisis.}$$

La cuestión está ahora en encontrar la forma de esta función. Hay que hacer notar que en las consideraciones anteriores sólo tuvimos en cuenta la concentración de los iones K^+ provenientes del KOH sin acordarnos de los del CO_3K_2 ionizado que influyen en el equilibrio.



Pero aunque no se halle la expresión que nos permita medir el grado de hidrólisis, podemos por lo menos, apreciar su existencia.

El método descripto ha sido empleado por R. Salvadori,

por indicaciones de Nernst, («Gazzeta Chimica Italiana» 30.2.1900 pág. 544) en el caso del CO_3K_2 y de los Nitratos de Bario, Cobre y Plomo, donde lo usa para reconocer la hidrólisis y no para medirla.

Walker y Cormack, también para investigar la hidrólisis en el CO_3HNa , miden la conductibilidad de la sal en agua y en soluciones de CO_2 acuosas. («Journal of the Chem Soc.» Enero 1900 pág. 5 y siguientes.)

G. Fousserieau, ha estudiado la variación de conductibilidad de soluciones de Cl_3Fe para distintas concentraciones y con cantidades distintas de HCl , notando que su valor aumenta con el tiempo.

Como esta variación la supone debida á un fenómeno de hidrólisis, establece un módulo de alterabilidad, que puede representarnos en alguna forma la variación de la hidrólisis con el tiempo.

$$K = \frac{C_x - C_0}{C_1 - C_0}$$

donde C_x es la conductibilidad en un instante t , C_0 la de la solución no alterada y C_1 , la de la alterada totalmente. Malfitano y Michel llegan á establecer de acuerdo con Fousserieau, para las mismas soluciones, que la alterabilidad con el tiempo crece á medida que las concentraciones disminuyen y que á una misma concentración la variación es tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura.

Fousserieau ha estudiado el mismo fenómeno en sales como el AlCl_3 en las que la alteración es mucho menor que en el caso del FeCl_3 . Como caso interesante mencionaré el encontrado por el mismo autor acerca de la influencia de la luz en la variación de la conductibilidad de otras sales que también están hidrolizadas como el PtCl_2 y el AuCl_3 .

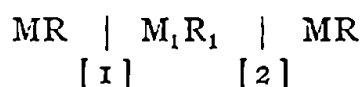
Así una solución $\frac{N}{1539}$ de PtCl_2 en la obscuridad, varía su resistencia en cinco días desde 26,3 á 19,6. A la luz difusa la misma variación tiene lugar en cinco horas (1),

(1) CR., t. 103, año 1886 pág. 42 y 1249.

mientras que á la luz del sol lo hace en una hora. Èste es un caso notable de aceleración de una reacción por la luz solar.

III. POR MEDIDA DE F. E. M.

Las primeras medidas de hidrólisis por medio de la determinación de la F. E. M. son debidas á Chanoz ⁽¹⁾, que estudió la diferencia de potencial en las cadenas líquidas de concentración constituídas por:

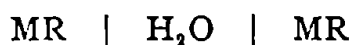


que difieren solamente en la «forma» de los contactos en (1) y (2), siendo el (1) un contacto «fresco» y el (2) uno hecho sin precauciones. Encontró una serie de propiedades interesantes según la clase de cuerpos líquidos en contacto.

Electrolito-electrolito.—En este caso sólo hay diferencia de potencial cuando se trata de sales impuras ó «de una mezcla de sal y ácido».

Electrolito-agua.—Sólo hay diferencia de potencial cuando se trata de sales impuras ó «mezclas de sal y ácido» ó sales hidrolizadas que se equivalen.

En otro tipo de cadenas, estudia el fenómeno para tratar de medir la hidrólisis. El sistema es:



en las mismas condiciones que el anterior. El fenómeno eléctrico á veces no aparece debido á la proximidad de los valores de la velocidad de los iones. Pero «cuando aparece una diferencia de potencial puede asegurarse que existe una impureza ó que la sal está hidrolizada».

La cantidad de impurezas ó de sal descompuesta la mide Chanoz haciendo las siguientes consideraciones.

Si la cantidad de impurezas x , da una potencial m , y

(2) CR., t. 141, año 1905, pág. 759 y 881.

añadiendo p de impurezas se obtiene un potencial $m + n$ se tendrá:

$$(1) \quad \frac{x}{p + x} = \frac{m}{m + n}$$

$$x = p \frac{m}{n}$$

Añade luego que si después de haber agotado las posibilidades de purificación de una sal, se tiene en solución acuosa una diferencia de potencial, se puede asegurar la existencia de la hidrólisis.

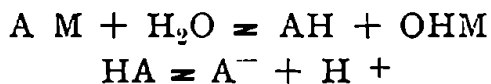
Si la concentración de una solución es 1 y la cantidad de ácido libre es x , al añadir una cantidad p del mismo ácido, la cantidad final no será $x + p$, sino que habrá que disminuirla en una cierta cantidad Δ correspondiente á la retrogradación de la disociación, así que la cantidad final de ácido es $x + p - \Delta$ y en la fórmula (1) debemos poner este valor en lugar de $(x + p)$ así tendremos:

$$x = (p - \Delta) \frac{m}{n}$$

Siendo la cantidad Δ muy pequeña y difícil de determinar, Chanoz la desprecia.

Pero existe otro método, basado también en la medida del potencial de un electrodo en las soluciones en las que se busca la hidrólisis.

Ha sido aplicado por H. G. Denham para varias sales. En el equilibrio hidrolítico, considerando una sal de un ácido fuerte, tienen lugar los siguientes equilibrios ya conocidos:



Es decir, que como resultado final, podemos considerar que en la solución ha aumentado el número de iones H , correspondiendo este aumento á la cantidad total de ácido, puesto que podemos suponerlo totalmente ionizado.

Nernst, en la teoría de las pilas, ha hallado la expresión del «potencial de un electrodo sumergido en una solución que contuviese iones del mismo electrodo», siendo la expre-

$$\begin{aligned} \text{si6n } \pi_0 &= \pi_{\text{electrodo}} - \pi_{\text{electrolito}} = RT \log_e \frac{P}{P} \\ &= RT \log_e \frac{c}{C} \quad \text{Donde } R = \frac{0.801 \times 10^{-4}}{n} \quad \text{siendo } n \text{ la} \\ &\text{valencia del ion considerado.} \end{aligned}$$

Para el caso nuestro se trataría de un electrodo de H sumergido en una soluci6n de iones hidr6geno, teni6ndose:

$$\begin{aligned} (1) \quad \pi_0 &= \pi_{\text{H electrodo}} - \pi_{\text{electrolito}} = RT \log_e \frac{P_0}{P} \\ &= RT \log_e \frac{c_0}{C} \end{aligned}$$

en esta expresi6n P es el valor de la «tensi6n de disoluci6n» del hidr6geno y p_0 la presi6n osm6tica de los «iones hidr6geno», estos valores pueden reemplazarse en funci6n de las concentraciones de acuerdo con la ley de Van't Hoff, obteni6ndose as6 el 6ltimo miembro de la expresi6n (1).

Si suponemos el mismo electrodo en una soluci6n que contiene iones H con la concentraci6n c_1 , tendremos para la expresi6n (1):

$$(2) \quad \pi_1 = \pi_{\text{H electrodo}} - \pi_{\text{electrolito}} = RT \log_e \frac{c_1}{C}$$

El valor de π_1 diferir6 pues de π_0 , en una cantidad que es una funci6n logar6tmica de la concentraci6n. Restando (1) de (2) tenemos:

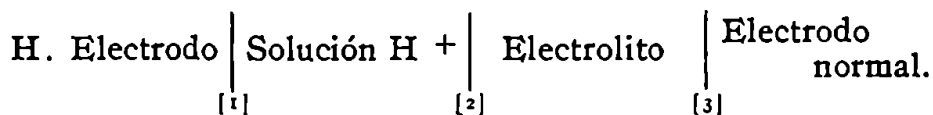
$$\Delta\pi = \pi_1 - \pi_0 = RT \log_e \frac{c_1}{C} - RT \log_e \frac{c_0}{C} = RT \log_e \frac{c_1}{c_0}$$

De donde podemos despejar facilmente el valor de c_1 que es la concentraci6n de los iones H en la soluci6n:

$$(3) \quad \log_e c_1 = \log_e [H^+] = \frac{\Delta\pi}{RT} + \log_e c_0$$

La determinaci6n del potencial de un electrodo en una soluci6n, se hace posible mediante la utilizaci6n de los electrodos normales (calomel, cadmio, etc.) que permiten constituir un elemento reversible.

La pila quedar6 constituida en nuestro caso en la forma:



Para determinar el valor de $\Delta\pi$ es necesario conocer: 1.º el valor de π_0 , que es el potencial del electrodo de H para una concentración c_0 conocida de H + en la solución (solución saturada de H), éste es igual á 0.277 Volts. 2.º la diferencia de potencial en (3) que para el caso del electrodo de calomel es 0.56 Volts. 3.º la diferencia de potencial en (2) que podemos considerarla igual á 0. 4.º el valor π_1 que puede ser conocido en esta forma: se determina experimentalmente la diferencia del potencial entre el H electrodo y el electrodo normal y suponiendo que fuera 0,5 Volts, se tendrá

$$\begin{aligned} 0,5 &= 0,56 - \pi_1 \text{ de donde} \\ \pi_1 &= 0,56 - 0,5 = 0,06 \end{aligned}$$

Una vez conocido π_1 se tendrá para:

$$\Delta\pi = \pi_1 - \pi_0 = 0,06 - 0,277 = - 0,271 \text{ Volts.}$$

Reemplazando los valores de c_0 y $\Delta\pi$ en la ecuación (3) tendremos el valor de $\log_e c_1$.

El método usado por Denham (1) es en su parte teórica el detallado más arriba. Como electrodo de hidrógeno ha usado una forma indicada por Wilsmore (2) que tiene como característica la de estar cargado por medio de una corriente de H.

El electrodo normal era el de calomel y el electrolito de unión era $\text{NO}_3 \text{ NH}_4$. Para utilizar ahora los valores encontrados para [H] y poder aplicar la ley de Guldberg, basta conocer el número n de iones H que es capaz de dar el ácido y el volumen V en que está disuelta la molécula gramo. El valor de la parte descompuesta hidrolíticamente x, estará dado por la relación:

$$x = \frac{[H]}{n} V$$

(1) Zeit fur anorg chem t. 57 pág. 361. 1908.

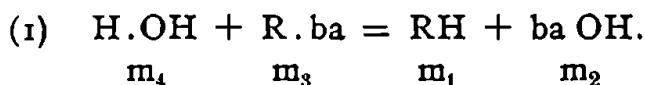
(2) • • Physik Chem. t. 35 pág. 291 1900.

Las aplicaciones de este método son pocas para poder decidir sobre sus ventajas.

IV. PARTICIÓN ENTRE DOS DISOLVENTES

Este método ha sido usado por Farmer (1) para el caso de la hidrólisis del $(C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - O)_2Ba$. en soluciones acuosas.

Indicaré los caracteres del procedimiento tomando el mismo caso estudiado por Farmer. Consideremos el equilibrio (indicando el Resto $C_6H_5 - N = N - C_6H_5 - O$ del Bencene azofenol por R. y por ba, $\frac{1}{2} Ba$)



Es decir que quedarán en presencia, Bencene azofenol, su sal de bario, barita y agua.

Para conocer la porción hidrolizada nos basta saber la cantidad de bencene azofenol que se encuentra en solución, lo que podemos hacer poniendo la solución en presencia de bencene, en el cual es soluble solamente el bencene azofenol. Conociendo el coeficiente de partición de este cuerpo, podemos calcular perfectamente el valor de x.

Designemos con F el coeficiente de partición, que es la relación entre la cantidad disuelta en bencene y agua para volúmenes iguales de ambos; si hay en presencia de x parte de agua, q partes de bencene, la cantidad de bencene azofenol estará en ambos en la relación $\frac{x}{qF}$. Indicando con:

C_2 = concentración inicial de bencene azofenol.

C_1 = » » » Ba (OH)₂

C = » del bencene azofenol libre en la solución acuosa después de haberlo agitado con bencene.

La condición de equilibrio será: —

$$m_1 m_2 = K m_3 m_4 \text{ donde } m_1, m_2, m_3, m_4$$

son las masas activas indicadas en la ecuación (1). Según se ha establecido para el valor de la concentración del ben-

(1) Journal of the Chemical Society, t. 79, pág. 863. 1901.

cene azofenol, tendremos en el equilibrio para la solución $m_1 = C$. En cuanto á la cantidad que se encuentra en el bencene será CqF y la cantidad libre de bencene azofenol será:

$$C + CqF = C(1 + qF)$$

la cantidad de sal no hidrolizada m_3 será

$$m_3 = C_2 - C(1 + qF)$$

la cantidad de $Ba(OH)_2$ libre será:

$$m_2 = C_1 - m_3 = C_1 - C_2 + C(1 + qF)$$

La concentración del agua podemos suponerla constante.

La ecuación de equilibrio resultará pues:

$$C[C_1 - C_2 + C(1 + qF)] = [C_2 - C(1 + qF)] K m_4$$

Los valores que obtiene el autor para la constante Km_4 son bastante satisfactorios, para distintas concentraciones de los cuerpos que intervienen en la reacción.

V. MÉTODO POR SEPARACIÓN DEL ÁCIDO Ó BASE VOLÁTIL

Este método es análogo en su esencia al empleado por Farmer, porque en ambos se estudia la partición de uno de los cuerpos producidos en la hidrólisis, en dos medios distintos para deducir luego la constante del equilibrio.

Neuman Rücker (1), han determinado por este método la hidrólisis de las sales de amonio á la temperatura de ebullición de sus soluciones acuosas.

El método consiste en destilar una cantidad determinada de solución y recoger siempre la misma cantidad, dosando en esta parte luego el amoníaco. Para resolver el problema es necesario conocer la cantidad de amoníaco que contiene la solución después de destilada, para lo que basta

(1) Journal für praktische Chemie t. 74. p. 279, 1906.

conocer la relación entre la cantidad a contenida en el líquido que se ha recogido y lo que queda s en la solución. Esta relación, no siendo posible determinarla directamente en soluciones de sales, hay que hacerlo en soluciones de amoníaco, suponiendo que la sal en solución no tiene influencia sobre el valor de la relación $\frac{a}{s}$. Una vez determi-

nado este cociente $q = \frac{a}{s}$ si se ha obtenido en iguales condiciones, una cantidad p de amoníaco en el líquido destilado, se tendrá para el amoníaco m que ha quedado en la solución:

$$m = \frac{p}{q}$$

Para hallar el valor de la constante de hidrólisis bastará seguir un método análogo al indicado en el procedimiento anterior.

VI.—DEDUCCIÓN DE LA CONSTANTE DE HIDRÓLISIS POR CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

Ya hemos visto en el capítulo anterior, cómo con la teoría de Arrhenius se puede llegar á una expresión de la hidrólisis en función de la constante de disociación del agua.

Es lógico pues, suponer aplicable para la determinación de la constante de hidrólisis este método. Bastará para ello conocer en cada caso para la temperatura estudiada, la constante de disociación de la base ó ácido débil que siempre sigue la ley de Ostwald. Si designamos por K_0 la constante de disociación del agua y por K_1 la del ácido ó la base débil, para la constante de hidrólisis se tendrá:

$$K = \frac{C \text{ ácido} \cdot C \text{ base}}{C \text{ sal}}$$

ó

$$K = \frac{K_0}{K_1}$$

Más extensamente nos hemos ocupado de lo mismo en el capítulo anterior.

El problema puede también resolverse, teniendo en cuen-

ta los valores de la afinidad del ácido y de la base y los del OH é H por cada uno de ellos.

Para terminar con este capítulo, mencionaré los casos en que se puede medir la hidrólisis de una sal directamente, por originar este fenómeno la precipitación del ácido ó la base ó lo que es más general una sal básica.

Si escribimos el equilibrio:



donde AM.OH es una sal básica insoluble y designamos con x la cantidad inicial de A_2M , con x la cantidad formada de AM.OH cuya masa m_1 es constante y suponiendo la masa del agua también constante é igual á m resultará:

$$\frac{K (1-x)}{V} m = \frac{x}{V} m_1$$
$$\frac{m}{m_1} K = K_0 = \frac{x}{1-x}$$

Casos análogos han sido estudiados por R. Dubrissay con las sales halogenadas de Bi (Thesis.—París 1910).

SEGUNDA PARTE

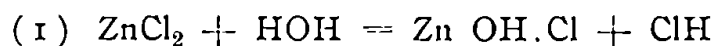
CAPÍTULO I

Aplicación de la ley del desplazamiento del equilibrio

El número grande de sales básicas formadas por el Cl_2Zn , me indujo á estudiar el caso especial de la descomposición hidrolítica de esta sal que da lugar á la formación de un oxicloriguro (1).

Perrot (2) ha estudiado el caso de la precipitación de una solución de Cl_2Zn por cantidades crecientes de agua, suponiendo el fenómeno debido á una hidrólisis que originaba una descomposición de la sal neutra en una sal básica insoluble y en ácido libre que quedaba en la solución.

La ecuación general que puede representarnos esta reacción sería:



(1) Moissan. Química inorgánica.—Gmelin Kraut. Química inorgánica.

(2) Perrot. Bulletin (3) t. XIII, pág. 975, año 1895.

la que es solamente un esquema, puesto que la sal $Zn\ OH\ Cl$ no se forma, sino sales más complejas en las que la proporción de ZnO está comprendida entre 9 y 11 moléculas de ZnO para 2 de Cl_2Zn .

Pero aunque escribiéramos la reacción teniendo en cuenta esta fórmula del precipitado, la formación de HCl en solución siempre será la consecuencia de la hidrólisis.

Basándome en este hecho que se acepta como cierto, esperaba poder apreciar la cantidad de HCl en solución, conociendo la cantidad de precipitado; sin embargo, como no pasa nada de eso, me ví orientado en un camino muy distinto.

Así que el estudio de mi problema es necesario encararlo desde dos puntos de vista.

1.º El equilibrio entre la solución de Cloruro de Zinc y un oxiclورو, fenómeno que debe tener relación con la hidrólisis, pero que no es la hidrólisis.

2.º La descomposición hidrolítica de Cl_2Zn que puede ser representada por la ecuación (1) ó por otra análoga que conduce á un sistema próximamente homogéneo.

Antes de entrar en este estudio daré algunos datos acerca de los métodos analíticos empleados y la preparación de soluciones.

MÉTODOS ANALÍTICOS Y PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

En los primeros ensayos, guiado por las ideas que tenía del fenómeno, empleé Cl_2Zn . Merck, en el cual no pude encontrar ninguna impureza. Además la solubilidad en agua y la precipitación por dilución me hicieron suponer que la sal era pura. La comprobación de esto por métodos analíticos, no me dió ningún resultado concordante para las cantidades de Zn , á pesar de emplear el método de Volhard con HgO ; para el Cl obtuve resultados satisfactorios. Debido á esto no pude emplear este método para decidir de la pureza de la sal y tuve que ensayar otros caracteres.

Como la impureza de la sal podía ser debida únicamente á un exceso de OZn el que se encontraba como oxiclورو, utilicé la propiedad de los oxiclورuros de Zn de no ser disueltos por disolventes orgánicos aun en presencia de Cl_2Zn (1). Como disolvente usé acetona deshidratada previamente por ebullición con Cl_2Ca y destilación á 56° , tomando todas las precauciones posibles para evitar un contacto aire húmedo. El Cl_2Zn de Merck fué desecado bajo una presión de 20 cm. en presencia de SO_4H_2 . Después de la adición de acetona quedó un residuo insoluble muy abundante, con aspecto pulverento y que contenía Cl y Zn , lo que demuestra que el Cl_2Zn tenía oxiclورو. Como la purificación del Cl_2Zn por cristalización de soluciones acuosas es muy difícil ó imposible, pensé precipitarlo de las soluciones acetónicas concentradas por un disolvente miscible con la acetona en el cual fuera insoluble el Cl_2Zn . El disolvente que empleé fué la ligroína, pero se me presentó el caso notable de que la solución de « Cl_2Zn en acetona» y la ligroína no eran miscibles á pesar de ser la acetona y esta última perfectamente solubles.

Siéndome imposible proceder con este método preparé el Cl_2Zn por destilación, por unión directa del Cl con el Zn , por acción del HCl sobre el ZnO , por disolución del Zn en ácido clorhídrico, y por doble descomposición entre el SO_4Zn y el Cl_2Ba .

En la destilación del Cl_2Zn cuyo punto de ebullición es 730° , pude obtener un producto bastante homogéneo recién después que hube barnizado la retorta con una mezcla de Borato de sodio, cal y aceite, haciéndola impermeable á los gases. Las primeras partes de ZnCl_2 destilado se despreciaban porque contenían agua y HCl ; pero á pesar de que el H_2O y el HCl son mucho más volátiles que el Cl_2Zn , éste después de fundido encierra aún grandes cantidades de ambos, por esta razón es posible suponer que en el Cl_2Zn , haya pasado aún HCl , aunque sea más difícil.

Además, para tener la certeza de que no había ni H_2O ni

(1) Alex. Naumann Berichte. t. 37 págs. 4338 y 3505. 1904.

HCl lo preparé por doble descomposición entre cantidades equimoleculares de SO_4Zn y Cl_2Ca (1). Primeramente fué purificado el SO_4Zn por cristalización, luego deshidratado por calentamiento á $470^\circ - 520^\circ$ durante 20 horas. El Cl_2Ca fué también deshidratado por calentamiento, las dos sustancias fueron mezcladas, y homogenizada la mezcla fuera del contacto del vapor de agua. Procedí luego á la destilación en la misma forma que he indicado más arriba.

Antes de haber realizado esta doble descomposición hice un ensayo de preparación de Cl_2Zn por acción directa del Cl sobre el Zinc fundido (2). El Cl purificado y secado lo hice pasar sobre el Zinc contenido en un tubo de vidrio.

Para evitar la acción del oxígeno hice pasar una corriente de nitrógeno hasta expulsar todo el aire. El Cl_2Zn que obtuve, tenía un color negruzco debido á la propiedad que tiene de disolver el Zn metálico.

Las soluciones empleadas para el estudio de la precipitación de la sal básica fueron obtenidas á partir del ZnO y Zn metálico, disolviéndolos en HCl. El OZn fué analizado previamente y luego bien calcinado en el soplete. El Zinc usado fué el puro p. a. Merck lavado con alcohol y éter.

Daré detalles para mostrar la aproximación de la constitución de la sal en solución.

Solución (a) por disolución de OZn en HCl.

Disolví una cantidad pesada de OZn en HCl empleando una cantidad inferior á la necesaria para formar C_2Zn .

Luego dosé el Cl gravimétricamente, con crisol de Gooch. La cantidad de Cl, que obtuve en dos dosajes fué 20,86 % y 20,90 %, entre los cuales la diferencia es solo de 0.04 %.

Solución (b) fué obtenida en la misma forma que la anterior y los dosajes de Cl, dieron 20.27 % y 20.24 %.

Para soluciones cuya constitución correspondía á la de

(1) Persoz L'institut. p. 159, año 1865.

J. B. p. 197, año 1859,

(2) Berzelius. - Grönuacr. Z. anorg. Chemie, 39 p. 389, 1904.

Cl_2Zn seguí el mismo procedimiento que en las anteriores y una vez determinada la concentración en Cloro añadí el HCl necesario para que llegara á tener la constitución de Cl_2Zn . Para cerciorarme de que el óxido no tenía impurezas preparé otra solución con Zn metálico y comparé luego las propiedades, encontrándolas iguales.

Como solución de Cl_2Zn cuya constitución fuera lo más aproximada posible, obtuve una por doble descomposición entre SO_4Zn y Cl_2Ba que purifiqué previamente por tres cristalizaciones sucesivas.

Luego las disolví en H_2O y las titulé, hallando:

Solución SO_4Zn :	16,372 %,	16,37 %,	16,355 %,
Solución BaCl_2 :	8,628 %,	8,663 %,	8,674 %,

Después fueron mezcladas en proporciones equimoleculares de los cuerpos disueltos, calentadas en balón cerrado á 80° durante 24 horas y separado el SO_4Ba por filtración.

Los métodos analíticos usados han sido en todos los casos gravimétricos, y quiero mencionar especialmente los resultados inmejorables que he obtenido en los dosajes de Cl usando crisoles de Gooch y secando los precipitados á 130° . Lo mismo en los dosajes de Zn, por electrólisis de su sulfato transformado previamente en Zincato de sodio (Classen. Quantitative Analyse. durch. Elektrolyse, pág. 174).

Habiendo indicado ya los métodos por los que he obtenido mis soluciones de Cl_2Zn , me ocuparé de las propiedades que presentan éstas cuando se diluyen con agua.

Perrot, en su memoria citada, dice que el Cloruro de Zinc empleado no contenía oxiclورو por cuanto la cantidad de Zinc obtenida por análisis era de 47,14 y 47,41 cuando la cantidad teórica es de 47,86, creo, sin embargo, que empleando 1 gramo de *sal* es posible llegar á una concordancia mayor entre sus dos dosajes. Además en este caso en que la sal es tan higroscópica, por el sólo dosaje del Zn no se puede asegurar la constitución de la sal y más aún si se encuentra una diferencia de 0.6 %, lo que puede inducirnos más bien á pensar que la sal puede contener agua y no que es pura. Si un dosaje de Cl hubiera coincidido con el de Zinc no habría ya posibilidad de hacer otra objeción.

Una vez que hube hallado que el cloruro de Zinc que comencé á usar después de secado, contenía un residuo insoluble en acetona, supuse una acción química del disolvente, más por los trabajos de Alex Naumann (loc. cit) que ha encontrado que en el cloruro de zinc comercial hay siempre oxiclорuro que es insoluble en acetona me ví conducido á admitir la existencia del oxiclорuro en la sal que empleaba.

Para evitar esto, fué que obtuve el Cl_2Zn por destilación como he indicado.

Los productos destilados fueron disueltos en H_2O y en acetona y en «ninguno de los dos casos se obtuvo un precipitado de oxiclорuro».

Sin embargo, no pudiendo suponer un error en lo que todos admiten, me ví obligado á buscar otros medios de obtenerlo, puesto que por otra parte V. Czepinski ⁽¹⁾ y R. Lorenz ⁽²⁾ han hallado que el cloruro de zinc aun después de fundido «encierra grandes cantidades de H_2O y de HCl ». (Ver Gmelin Kraut; t. IV pág. 643).

Fué por esta razón que preparé también el Cl_2Zn por acción del Cl perfectamente seco sobre el Zn fundido; el Cl_2Zn fué disuelto en agua, obteniendo después de cierto tiempo una pequeñísima cantidad de precipitado con aspecto gelatinoso. Pero este hecho no me bastaba para asegurar la existencia ó no existencia de una precipitación, puesto que si es verdad que había un precipitado éste era muy escaso y además la acción de los silicatos del tubo de vidrio en que tuvo lugar la reacción y las impurezas que contenía el Cl_2Zn obtenido, me hicieron suponer que este tenía un exceso de base sobre la cantidad de Cloro. Por la duda originada por este hecho y por no fracasar en otras tentativas con el mismo método, traté de preparar soluciones disolviendo una cantidad de OZn y de Zn en la correspondiente de HCl para formar el Cl_2Zn ; los dosajes de Cl efectuados han dado en el caso de ZnO : 22,393 % HCl y 22,406 % HCl , la diferencia es 0.013 %; en el caso de Zn metálico: 20,854 %,

(1) Zeit für anorg. Chem. 19 (1894) 230.

(2) Die Elektrolyse Geschm Salze (1905) 1. 138.

HCl. 20.863 % HCl y 20.83.5 % siendo en este caso la diferencia máxima 0.018 y el término medio correspondiente 20.850 %. Las diferencias en los dosajes son muy pequeñas y hay que tener en cuenta, además, que la cantidad de solución ensayada era siempre inferior á 0.5 gramos, lo que hace que los errores correspondan á unos décimos de miligramo en las pesadas. En ninguno de los dos casos he obtenido precipitado á la temperatura ambiente. Por último, para ponerme en iguales condiciones que Denham (1) que ha tratado de medir la hidrólisis del Cl_2Zn por el potencial de un electrodo de hidrógeno preparé el Cl_2Zn por medio del SO_4Zn y el Cl_2Ba .

En éste último caso la precipitación no es visible (después de 15 días), pero guiado por una observación de Denham que supone que existen corpúsculos coloidales, observé la solución en el microscopio á iluminación directa y con la iluminación tangencial de Nernst. Notando en el primer caso una cantidad regular de corpúsculos, cuyo número aumentaba visiblemente en el segundo; las partículas no tenían movimiento y no eran iguales.

De esta observación, lo que se puede deducir es que existe realmente una heterogeneidad en la solución de Cl_2Zn y que á pesar de no haber observado partículas con carácter coloidal no es posible asegurar que no haya, puesto que el método empleado no es nada riguroso.

Como conclusión de todo lo expuesto, puede decirse «que en las soluciones acuosas de Cl_2Zn obtenidas (con la aproximación de más dosajes) es posible asegurar que no existe la precipitación de oxiclورو como se ha considerado». Por otra parte, la heterogeneidad de la solución tal como la he hallado no debe extrañar, puesto que es bien conocido el hecho de que casi todas las soluciones salinas presentan el fenómeno Tyndall.

Además, si una solución concentrada de cloruro de zinc es capaz de disolver ZnO , y de precipitarlo como oxiclورو, debía verificarse ésto con mis soluciones; es lo que he podido hacer. Así en una solución de Cl_2Zn al 39% he disuelto apro-

(1) Zeit für anorg. Chemie t. 57 pág. 361, 1908.

ximadamente 0.0020 gramos de ZnO por gramo de solución, y la precipitación ya era bien apreciable. Con esta solución he realizado luego algunas de las experiencias de medida.

Me detendré por última vez en algunos detalles para entrar luego en el estudio cuantitativo de la reacción. Como hemos visto, la solución de Cl_2Zn no produce un precipitado apreciable, así que «si se encuentra la sal muy hidrolizada, el fenómeno provoca la descomposición de la sal en una base y ácido solubles y no será ya posible medir la hidrólisis por la cantidad de precipitado».

Si se estudian las soluciones que producen un precipitado por adición de agua, el estudio de éste fenómeno, nos conducirá al conocimiento de las condiciones del equilibrio del oxiclорuro formado con la solución de cloruro de zinc.

Estudiaré la ley del desplazamiento del equilibrio por variación de la concentración y de la temperatura, primero en el caso del equilibrio heterogéneo, y luego en la hidrólisis propiamente dicha.

Ley del desplazamiento del equilibrio

1° EL EQUILIBRIO HETEROGÉNEO

a) *Por variación de la concentración.*—Cuando la solución de Cl_2Zn contiene una cantidad de Zn, superior á la que puede combinarse con el cloro, por adición de agua puede dar un precipitado que queda en equilibrio con la solución; este caso será estudiado en esta parte.

Primero averigüé si se trataba de un sistema reversible ó no; la investigación fué hecha cualitativamente en esta forma. Una solución de Cl_2Zn en la que no había precipitado, era diluída con agua hasta enturbiamiento, luego era concentrada

y «el precipitado se disolvía perfectamente»; puede decirse entonces que la reacción: «por lo menos tiene el carácter cualitativo de reversibilidad frente al factor concentración».

Una vez establecido esto, realicé tres series de experiencias: dos á la temperatura de 25° y una á la de 45°.

En las primeras se emplearon dos tipos de soluciones de Cl_2Zn conteniendo cantidades distintas de ZnO .

Sol (α)	{	Cl_2Zn	0.3894	gramos
(en un gramo)		Exceso de Zn sobre Cl	0.0022	gramos
Sol (β)	{	Cl_2Zn	0.37862	gramos
(en un gramo)		Exceso de Zn sobre Cl	0.00717	gramos

A la temperatura de 45° solamente la solución (β). La temperatura era mantenida constante á 25° con una aproximación de 0°. 1, por medio de un termóstato y un termo regulador de Ostwald; á 45° las variaciones no pasaban de 0°.2.

Las diluciones sucesivas fueron hechas todas por pesada. Así á una cantidad determinada en peso de la solución se añadía una cantidad también pesada de agua. El CO_2 del agua era eliminado previamente por ebullición. Los recipientes de vidrio usados en toda la experimentación eran de la marca R. muy parecidos á los de «Jena».

Consideré que la reacción había llegado á un equilibrio después de 15 días. Las soluciones las filtraba por filtros de Gooch y el precipitado lo lavaba con alcohol de 96% hasta que no diera reacción de Cl.

El precipitado era secado luego en secador de SO_4H_2 con 20 cm. de presión, hasta constancia de peso.

Una vez determinada la cantidad del pp. era disuelto en NO_3H diluído y caliente y completada la solución á 100 c. c. á 15°. Luego sobre una parte dosaba Cl como ClAg por pesada y sobre otra porción Zn por electrólisis.

Con estos datos podía calcular perfectamente la composición del p. p. en Cl_2Zn y ZnO ; el H_2O era obtenida por diferencia entre el peso total y la suma $\text{Cl}_2\text{Zn} + \text{ZnO}$.

La composición del precipitado no es muy constante

pero es debido posiblemente á errores de análisis (ver regla de las Fases).

A continuación están las composiciones moleculares correspondientes á los precipitados de cada una de los ensayos.

TEMPERATURA 25°			TEMPERATURA 45°		
Moléculas de Cl ₂ Zn	Moléculas de ZnO	Moléculas de H ₂ O	Moléculas de Cl ₂ Zn	Moléculas de ZnO	Moléculas de H ₂ O
1	5,16	9,49	1	5,77	—
1	5,41	8,06	1	5,88	—
1	5,54	9,03	1	5,43	—
1	5,97	4,21	1	5,64	—
1	4,42	6,28	1	5,40	—
1	4,67	6,96	1	5,37	—
1	5,11	5,03	1	5,24	—
1	5,27	7,21	—	—	—
1	5,13	6,91	—	—	—
1	4,82	6,55	—	—	—
1	5,16	—	—	—	—
1	5,65	—	—	—	—

A pesar de que la composición del precipitado varíe bastante, es posible encontrar entre algunos datos alguna similitud como para poder fijarle una fórmula.

Sólo tres ensayos, dan un valor inferior á 5 moléculas de ZnO para una de Cl₂Zn, los 16 restantes dan valores comprendidos entre 5 y 6, entre éstos es posible, aunque no muy exactamente, tomar el término medio que da aproximadamente 5.40, moléculas de ZnO para 1 de Cl₂Zn. esta composición equivale á 2 Cl₂Zn, 10,8 ZnO ó sin mucho error 2Cl₂Zn. 11ZnO.

No pretendo yo con esto, fijar una composición definitiva al precipitado, puesto que los datos no son concordantes, sino dar una constitución aproximada del cuerpo obtenido como precipitado. Por otra parte, si la composición del precipitado corresponde realmente á la que tiene el cuerpo, habría añadido un nuevo oxiclورو á la larga serie ya conocida.

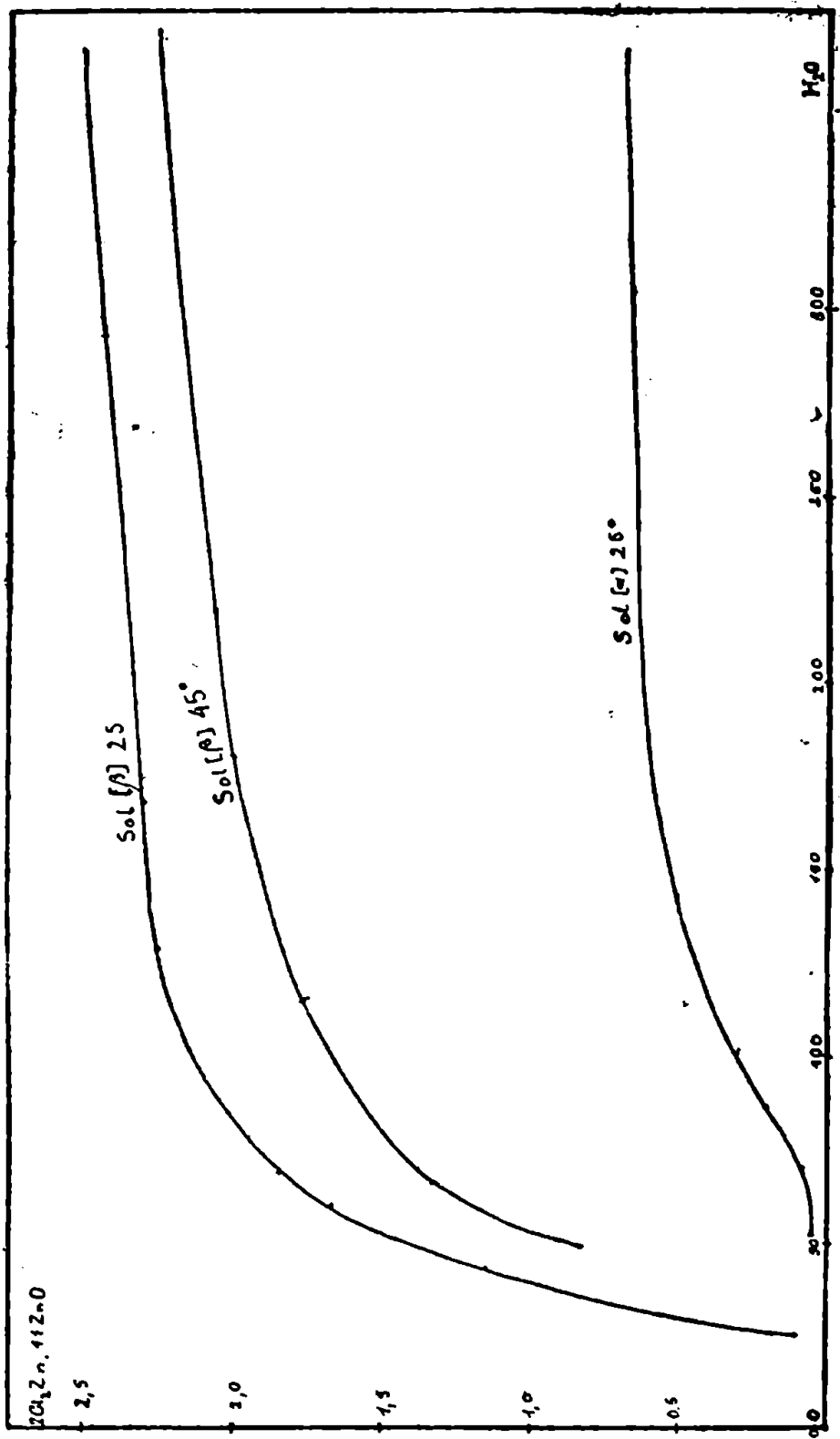


Fig. 1

Volviendo á la memoria de Perrot, este autor da para el precipitado la composición $2 \text{Cl}_2\text{Zn}$ 10ZnO que estaría de acuerdo con otros obtenidos por André.

Pero calculando esta composición según los datos que da en su memoria ($\text{Cl}_2\text{Zn} = 17.89\%$, $\text{ZnO} = 65.81\%$) se obtiene la fórmula $2 \text{Cl}_2\text{Zn}$, 12.40ZnO y no $2\text{Cl}_2\text{Zn}$. 10ZnO como admite.

Determinada ya la composición del precipitado, me ocuparé de la medida de la precipitación por adición de agua á las soluciones (α) y (β). En los cuadros que siguen están los datos relativos á esta precipitación.

En la primera columna, se encuentran las mols de H_2O en las que se hallaba disuelta la mol gramo de Cl_2Zn y en la segunda la cantidad de precipitado correspondiente á una molécula de $\text{Cl}_2 \text{Zn}$.

SOL (α) TEMPERATURA 25°

N	Moléculas de agua	Gramos de $2\text{Cl}_2\text{Zn}$ 11ZnO
1	53.41	0,0514
2	70,95	0,0634
3	86,58	0,2005
4	102,23	0,2940
5	142,50	0,5019
6	419,50	0,7044

SOL (β) TEMPERATURA 25°

N	Moléculas de agua	Gramos de $2\text{Cl}_2\text{Zn}$ 11ZnO
1	24,99	0,09939
2	43,15	1,15069
3	59,20	1,07930
4	68,00	1,85360
5	128,80	2,27480
6	167,70	2,28980
7	195,80	2,32720
8	213,70	2,38600
9	292,40	2,44520
10	368,50	2,52690

SOL (β) TEMPERATURA 45°

N	Moléculas de H ₂ O	Gramos de $2\text{Cl}_2\text{Zn}$ 11 ZnO
1	48,60	0,8469
2	64,58	1,3826
3	116,96	1,7467
4	179,50	2,0030
5	219,52	2,0700
6	424,17	2,3000

En la representación gráfica (fig. 1) he tomado como ordenadas, las cantidades de precipitado y como abscisas las moléculas de agua.

Por la simple observación de las curvas se puede apreciar la marcha del fenómeno; consideremos primero la curva correspondiente á la sol (α) a 25°; se ve, siguiendo el sentido de las x positivas, que la precipitación es muy pequeña y que sigue casi constante entre 50 y 70 moléculas de H₂O, luego crece rápidamente hasta 142 mols y entre 142 y 419 mols lo hace más lentamente.

Las otras dos correspondientes á la sol β en las isoterias 25° y 45°, se comportan en una forma un poco distinta; así la isoteria 25° crece rápidamente entre 25 y 128, moléculas de H₂O, haciéndolo más lentamente entre 128 y 368.

La isoteria de 45° es más parecida á la anterior, aunque su coeficiente angular es algo distinto, sobre todo entre 64 y 179 mols, luego siguen casi paralelas.

Las diferencias entre las curvas (β) y la (α) no deben extrañarnos puesto que la composición de la solución en ambos casos es distinta. De la comparación de las dos isoterias β se puede deducir fácilmente el comportamiento del fenómeno por variación de la temperatura.

Conociendo ya estos datos acerca de la precipitación de la sal básica, trataré de darle una interpretación que terminaré con un ensayo de aplicación de la ley de Guldberg y Waage.

«Una solución acuosa de Cl₂Zn puesta en presencia del oxiclорuro 2Cl₂Zn 11Zno, es capaz de disolverlo en cantidad tanto mayor cuanto mayor es la concentración» y á la

inversa, «la misma solución Cl_2Zn Saturada de 2 Cl_2Zn . 11 Zn , precipita tanto más oxiclورو cuanto menor es la concentración.»

Para explicar el fenómeno ó su mecanismo, es necesario tener en cuenta una cantidad de factores.

La influencia del disolvente no puede ser más manifiesta, en efecto: Si al Cl_2Zn seco conteniendo oxiclورو como impureza se añade acetona, ésta dejará insoluble el oxiclورو, disolviendo únicamente el Cl_2Zn . Si se usa agua en vez de acetona, será posible disolver todo el oxiclورو ó á lo menos una gran parte. Este hecho pone en evidencia la diferencia grande que presentan las sol. de Cl_2Zn en acetona y en agua, consideradas como disolventes, en nuestro caso.

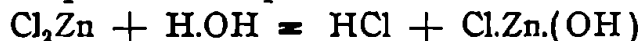
La cuestión que se nos plantea ahora es conocer «cuál es la acción del agua como disolvente». Es muy posible que la acetona y el agua considerados como «medios de solución» tengan un comportamiento análogo, como lo supone la teoría osmótica; así que la acción física del disolvente debe tener poca influencia.

Al hacer esta suposición, se nos presenta inmediatamente el problema de la acción química del disolvente, que debe tener mucha importancia para el caso estudiado.

En cuanto á combinaciones moleculares entre disolvente y disuelto, hay en este caso muchas probabilidades para que existan, y sobre todo en el caso de la acetona, puesto que el Cl_2Zn da una larga serie de derivados de este tipo, con compuestos orgánicos. La influencia de esta combinación en la acción del Cl_2Zn sobre el oxiclورو se puede explicar, admitiendo que las moléculas del Cl_2Zn combinadas con el disolvente no tienen la acción de las moléculas libres de Cl_2Zn .

Tratemos de ver qué influencia puede tener la acción química del disolvente al descomponer la molécula del Cl_2Zn . Esta acción, si existe, será mucho más manifiesta con el agua, así que procuraré explicarla en este caso solamente.

Consideraré el caso como uno de hidrólisis común; la reacción puede ser representada en esta forma:



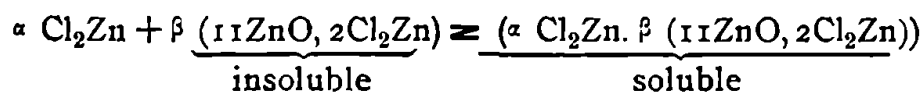
que de acuerdo con lo que he establecido llega á un equilibrio aproximadamente homogéneo.

Si la reacción tiene lugar en esta forma, se puede explicar fácilmente la acción disolvente del Cl_2Zn por la presencia del HCl libre. Pero á pesar de que las soluciones son ácidas, la concentración del HCl libre es muy pequeña, para que pueda disolver una cantidad tan grande de Zn O , como es capaz de hacerlo la solución de Cl_2Zn . Pero este fenómeno, debe sin duda alguna, intervenir también en la disolución del precipitado. Como no he podido hallar una medida para la hidrólisis á las temperaturas de 25° y 45° por medio de la velocidad de saponificación del acetato de etilo, solamente estudié el fenómeno como si el disolvente no tuviera acción química y se tratara de acción del Cl_2Zn sobre el oxiclورو.

Al hacer esto, no considero que sea una solución del problema, pero sí como un ensayo de aplicación de la ley de Guldberg, que servirá de base al estudio posterior del asunto.

Si consideramos la solución de Cl_2Zn con un exeso de ZnO , la precipitación producida por el agua puede interpretarse, aunque no se admita la intervención química de ésta, suponiendo que actúa solamente haciendo variar la concentración.

De acuerdo con los datos experimentales, es posible decir que la solución de Cl_2Zn al actuar sobre el precipitado de oxiclورو da un compuesto soluble. Admitido esto, podemos representar el fenómeno químico por una ecuación como la siguiente:



Ésta nos da, por lo menos, un carácter del sistema estudiado, y además está de acuerdo con la ley del desplazamiento del equilibrio; en efecto: aumentando la concentración del Cl_2Zn , el sistema debe sufrir un desplazamiento en un sentido tal que haga disminuir su concentración. Es decir, que en nues-

tro caso debe desaparecer una parte de Cl_2Zn que entraría en la formación de la sal compleja soluble; es en realidad lo que hemos dicho que pasa. Pero la ecuación anterior no nos dice más que el sentido de la variación, sería necesario encontrar una medida de ésta, para lo cual es indispensable determinar los valores correspondientes á α y β , como también la fórmula del complejo en solución.

Para estudiar el punto, lo primero que se me ocurrió fué, estudiar la variación de alguna constante coligativa de la solución de Cl_2Zn , por disolución de ZnO ó de oxiclورو (1) Como los valores de estas constantes son más comparables en soluciones diluídas y como la disolución de OZn es mayor cuanto mayor es la temperatura, comencé inmediatamente por las determinaciones ebulloscópicas, donde era más probable que se notara una variación.

El método seguido fué el siguiente: 1.º Determinación de los pesos moleculares de Cl_2Zn puro á distintas concentraciones, lo que equivale á determinar el ascenso ebulloscópico $\Delta\theta$. 2.º Determinación de este mismo valor $\Delta\theta$ en soluciones de Cl_2Zn , conteniéndolo un exceso de óxido. En éstas soluciones, hacía para cada «concentración» de exceso de ZnO inicial, una serie de medidas para distintas diluciones, hasta que aparecía precipitado. A pesar de las precauciones tomadas en las cincuenta determinaciones que hice no me fué posible llegar á ningún resultado concordante (2) El método usado fué el de Landsberger por calentamiento con vapor de agua. Las concentraciones eran determinadas por pesada.

Es probable, por otra parte, que la misma solución tenga propiedades tales que hagan imposible la aplicación del método. Recordaré que en el cloruro de fierro, Fousereau y Malfitano y Michel, han demostrado que la constitución de la sal en solución varía con el tiempo y que Denham en el Cl_2Zn ha encontrado «que no se puede llegar á un equili-

(1) Empleo indistintamente óxido, ú oxiclورو por cuanto el óxido se transforma en el mismo oxiclورو dejándolo en presencia de la sol. de Cl_2Zn .

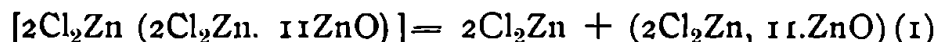
(2) Para dar una idea acerca de esto, pongo á continuación los pesos moleculares.

brio en la hidrólisis, medida por el potencial de un electrodo de hidrógeno.»

Debido á este contratiempo me ví obligado á abandonar el camino emprendido, dejando la continuación del mismo para una investigación ulterior.

Como no he podido determinar la constitución del complejo en solución, he tratado de aplicar la ley de Guldberg basado en algunas suposiciones.

Admitiré que el complejo en solución se halla formado por dos moléculas de Cl_2Zn y una de oxiclورو ($2\text{Cl}_2\text{Zn} \cdot 11\text{ZnO}$) así que la reacción podrá ser representada en esta forma:



La suposición no tiene hasta ahora ningún fundamento experimental y aun teóricamente tiene grandes defectos, pero la expongo como resultado de todas las tentativas que he podido hacer. Tratemos de ver que expresión encontramos para el equilibrio, de acuerdo con la ley de Guldberg y Waage. Si designamos con a el número de moléculas de complejo que se encuentran en solución, con b el número de

obtenidos para diluciones crecientes de una misma solución de Cl_2Zn .

Concentración de Cl_2Zn %	P. M
13.179	80.5
9.925	75.84
9.170	89.13
7.6974	78.00
6.1579	76.20
5.9356	82.07
5.6380	77.90
4.1554	68.00
3.4365	81.90
2.6636	85.43
1.9253	79.456
1.4737	72.98
0.94328	61.313
0.7051	79.80

moléculas de Cl_2Zn , con m la masa constante del pp. y con x la cantidad de complejo descompuesta cuando la solución tiene un volumen V , las concentraciones serán:

$$\frac{a - x}{V}, \text{ para el complejo y } \frac{b + 2x}{V} \text{ para el } \text{Cl}_2\text{Zn.}$$

la ecuación de equilibrio toma la forma:

$$K_1 \frac{a - x}{V} = K_2 \left(\frac{b + 2x}{V} \right)^2 \cdot m$$

de donde:

$$\frac{K_1}{K_2 m} = K = \frac{\left(\frac{b + 2x}{V} \right)^2}{\frac{a - x}{V}} = \frac{(b + 2x)^2}{(a - x)V}$$

Expresión que nos da el valor de la constante de equilibrio en función de x y de V .

En esta ecuación se ve que á toda variación de V corresponde una variación en el mismo sentido á x , esto es que á un aumento de V debe corresponder un aumento en la cantidad de pp. Pero no basta esto para saber si la expresión anterior es real; es necesario que los datos experimentales den para K un valor realmente constante. A continuación pongo unas tablas donde se verá que no pasa esto con K , lo que es ya una razón suficiente para suponer falsa la hipótesis hecha; sin embargo, las doy como el único resultado á que he podido llegar hasta ahora. Creo que determinando otros datos indispensables que me permitan evitar las hipótesis anteriores podré llegar á algún resultado.

En la primera columna se encuentra el número de la experiencia correspondiente á los de los primeros cuadros, en la segunda la densidad de la sol. en la tercera el volumen en que estaba disuelta la molécula de Cl_2Zn , en la cuarta, los valores de $(a - x)$ calculados de acuerdo con la ecuación (1), en la 5.ª $(b + 2x)^2$ siendo $b = 1$ (se supone en todos los casos que la cantidad inicial de Cl_2Zn es una molécula) y en la última el valor de K .

SOLUCIÓN (α) T = 25°

N.º	D ₂₅	V. en cc.	(a - x)	(b + 2x)²	$K = \frac{(b + 2x)²}{v(a - x)}$
1	1.1231	977.2	0.000814	1.0002	1.270
2	1.100	1285.0	0.000806	1.0002	0.970
3	1.0752	1576.6	0.000685	1.0006	0.949
4	1.0602	1847.0	0.000672	1.0009	0.903
5	1.0465	2582.4	0.000432	1.0016	0.890
6	1.0193	7541.6	0.000255	1.0024	0.451

SOLUCIÓN (β) T = 25°

N.º	D ₂₅	V. en cc.	(a - x)	(b + 2x)²	$K = \frac{(b + 2x)²}{(a - x)v}$
1	1.2243	478.8	0.003473	1.0010	0.60
2	1.1281	818.2	0.002236	1.004	0.54
3	1.1125	1080.3	0.001604	1.006	0.57
4	1.1000	1236.6	0.001409	1.008	0.57
5	1.0530	2328.5	0.0009146	1.008	0.47
6	1.0407	3032.9	0.0008969	1.010	0.37
7	1.0312	3861.0	0.0007838	1.011	0.33
8	1.0345	3538.2	0.0008530	1.010	0.33
9	1.0243	5367.5	0.0007143	1.011	0.26
10	1.0186	6645.7	0.0006181	1.012	0.24

SOLUCIÓN (β) T = 45°

N.º	D ₄₅	V. en cc.	(a - x)	(b + 2x)²	$K = \frac{(b + 2x)²}{(a - x)v}$
1	1.1108	912.5	0.002850	1.0029	0.380
2	1.0950	1186.0	0.002380	1.0048	0.357
3	1.0501	2133.8	0.002098	1.0060	0.220
4	1.0311	3236.9	0.001840	1.0068	0.203
5	1.0239	3895.0	0.001791	1.0070	0.140
6	1.0089	7703.8	0.001579	1.0080	0.083

De la observación de los cuadros puede verse que el valor de K no es constante; la variación máxima la presenta la sol. β á 45°. No añadiré nada más, respecto á la interpreta-

ción del fenómeno dejando terminado este punto que será objeto de un estudio ulterior.

b) DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO POR VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA

Antes de comenzar el estudio de este punto investigué si la temperatura tenía influencia sobre el estado de equilibrio. Basta calentar la solución de Cl_2Zn en presencia de un pp. de oxiclورو para ver que éste se disuelve rápidamente; luego la temperatura hace desplazar el equilibrio.

Además, el fenómeno tiene por lo menos un carácter cualitativo de reversibilidad como lo pone en evidencia el siguiente hecho: si se deja enfriar una solución de Cl_2Zn , en la que se ha disuelto por calentamiento un exceso de ZnO , se verá aparecer rápidamente un precipitado de oxiclورو. Una elevación de temperatura provoca nuevamente la disolución y la inversa el enfriamiento.

La medida de la influencia de la temperatura fué efectuada con la solución β estudiando el equilibrio á 25° y 45° . Los resultados están consignados en los cuadros anteriores.

Se puede ver fácilmente que todos los valores de K para la isoterma de 45° son menores que los correspondiente á la de 25° ; siendo las diferencias entre los valores correspondientes á un mismo volumen casi iguales. «El sentido del desplazamiento corresponde, pues, á una disolución de pp. para una elevación de temperatura; y á la inversa para la disminución».

Esta influencia de la temperatura sobre el valor de K pone de manifiesto que en el fenómeno de la precipitación debe haber algún cambio térmico. Para comprobar que el sentido de variación de K es el que indica la ley del desplazamiento del equilibrio, es necesario conocer por lo menos, el signo correspondiente al calor de reacción q . La relación que liga K á T es la que hemos ya escrito en la primera parte,

$\frac{d \text{Log } K}{d T} = - \frac{q}{2 T^2}$ habiendo hecho la convención que q es positivo si la reacción es exotérmica y negativo si es endotérmica.

En nuestro caso el signo de la derivada $\frac{d \text{Log. } K}{d T}$ es negativo, así que para que el término $\frac{q}{2 T^2}$ sea también negativo, es necesario que q sea mayor que cero, esto es, que la reacción sea exotérmica, en otras palabras: «debe verificarse de acuerdo con la ley del desplazamiento del equilibrio, que la precipitación del oxiclورو produce un desprendimiento de calor». Los datos relativos á esta determinación han sido hechos por Mathias (Journal de Physique (2) t. 8, p. 204; 1889) pero no habiéndolos podido conseguir tuve que hacer unos ensayos con el objeto de determinar, por lo menos, el signo de q . Para esto me pareció lo más apropiado determinar los calores de dilución de las soluciones de Cl_2Zn , antes de precipitar y cuando precipitan. Si existe un signo térmico debe manifestarse por un punto anguloso en la curva de los calores de dilución, correspondiendo este punto á la aparición del pp.

Empleé un calorímetro de Berthelot, trabajando en una pieza en que la variación de temperatura no pasaba de dos grados en 5 días. La solución de Cl_2Zn fué obtenida disolviendo Cl_2Zn de Merck con oxiclورو, en una cantidad tal de agua, que permitiera hacer varias adiciones de agua sin que apareciera precipitado.

El calorímetro con la solución y el agua á añadir fueron dejados durante 15 horas en el sitio de la experiencia. Se añadía cada vez 25 cc. de agua y se anotaba la temperatura máxima alcanzada. (1) En la tabla que sigue están los valo-

(1) Las condiciones de exactitud dejaba mucho que desear. El termómetro estaba dividido sólo en $\frac{1^\circ}{50}$ y la graduación no era muy buena; las variaciones de temperatura del local podrían hacer que la temperatura del agua y la de la solución en el calorímetro no fueran iguales. Además, las adiciones de agua se hacían sin esperar que la temperatura volviera á su estado inicial, lo que quita sensibilidad al método y hace que q no se haya determinado á la misma temperatura como debe hacerse.

res en calorías para cada adición de 25 c. c. de agua á la solución:

N.º	Agua añadida c. c.	Calorías
1	25	197.6
2	25	173.2
3	25	162.5
4	25	151.1
5	25	145.3
6	25	136.2
7	25	138.0
8	25	132.0
9	25	134.0

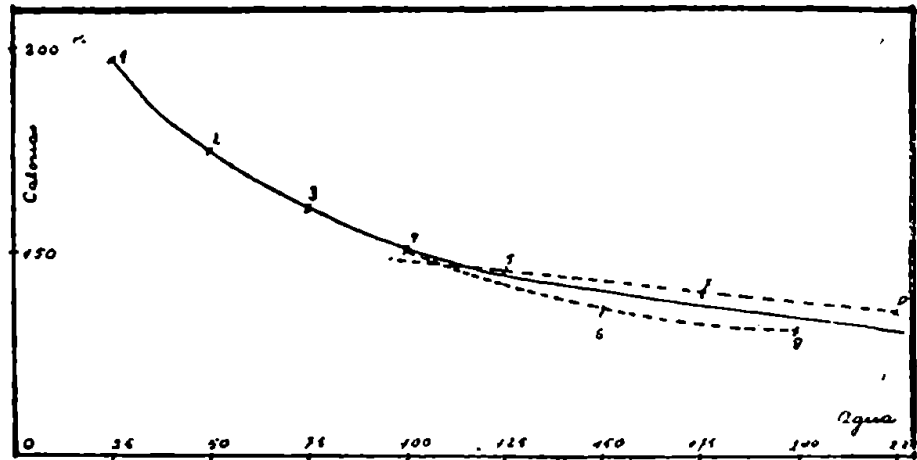


Fig. 2

En la representación gráfica (fig. 2) he tomado como abscisas las cantidades de agua y como ordenadas las calorías. La numeración de los puntos corresponde á la del cuadro. El precipitado aparece entre los puntos 4 y 5. Estudiando la curva se ve que los puntos 1, 2, 3 y 4 muestran una variación continua, pero desde el 5 hasta el 9 se obtienen tres puntos 5, 7 y 9 que parecen determinar una recta y otros dos, el 6 y el 8 que con el 4 parecen continuar la curva 1, 2, 3. Si aceptamos la línea llena ó la 1, 2, 3, 4, 6, 8, no es posible notar ninguna variación entre los puntos 4 y 5 pero

si tomamos la 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, se ve que entre 4 y 5 hay un punto anguloso.

Este punto puede inducirnos á suponer que existe un cambio térmico en la reacción, producido por la aparición del pp. Por otra parte, la inclinación de la recta [5, 7, 9, indica que la disminución del calor de dilución para diluciones crecientes, es menor en esta parte que en la 1, 2, 3, 4, lo que nos lleva á la conclusión que el signo de q es positivo.

En verdad no puedo tampoco llegar á una conclusión definitiva en lo que se refiere al signo de q obtenido por la experiencia y el que le da la derivada $\frac{d \text{Log. } K.}{dT}$. Pero podemos decir « que hay mucha probabilidad para que se deba verificar en la forma que suponemos y que existe la certeza de que el valor de K disminuye cuando aumenta la temperatura.

2.º ESTUDIO DEL EQUILIBRIO HOMOGÉNEO

En esta parte estudiaré la descomposición hidrolítica del Cl_2Zn , descomposición, que como sabemos, nos conduce á un equilibrio homogéneo. Denham (1) ha estudiado la hidrólisis del Cl_2Zn midiendo el potencial de un electrodo de hidrógeno, y Ley (2) por velocidad de inversión de la sacarosa.

El primero llega á la conclusión que «después de dos meses no se ha podido alcanzar el estado de equilibrio». Este hecho lo explica por la heterogeneidad de la solución, en la que supone que se encuentran partículas coloidales de una sal básica ó de hidrato de Zn.

H. Ley, ha efectuado dos medidas á la temperatura de 96° para las concentraciones $\frac{N}{16.8}$ y $\frac{N}{33.6}$ sin aplicar luego la ley de las masas.

En mi estudio traté de resolver el problema tanto para la variación de concentración, como para la variación de

(1) Zeit für anorg Chem., t. 57, pág. 378, año 1908.

(2) Zeit für Physik Chem., t. 30, pág. 193, año 1899.

temperatura. Usé solamente como método de medida la velocidad de inversión del azúcar y la saponificación del acetato de etilo.

Antes de entrar á estudiar el método es necesario demostrar que es aplicable.

En la solución acuosa de Cl_2Zn , se encuentran en presencia, Cl_2Zn , HCl , Cl.Zn.OH y H_2O .

Los cuerpos que pueden tener influencia sobre la velocidad de reacción son el Cl_2Zn y el Cl.Zn.OH ; este último creo que debe descartarse porque se encuentra en pequeña cantidad. Queda el Cl_2Zn , que puede actuar ya como deshidrante, ó como agente catalítico.

En mi caso he empleado, para resolver este punto, un método sencillo, que consiste en medir la velocidad de reacción del HCl solo y en presencia de Cl_2Zn . (1)

Para la inversión del azúcar preparé una solución análoga á la del cuadro 1 con un exceso de HCl , de tal manera que su concentración era $\frac{N}{200}$; la velocidad de reacción fué aproximadamente la misma que en las soluciones de igual concentración de HCl solo.

Para la saponificación del acetato de etilo realicé una experiencia á la temperatura de 18° en esta forma:

	c. c. $\text{Ba}(\text{OH}_2)$ $\frac{N}{11}$
1 c. c. sol. Cl_2Zn + 9 c. c. agua + 1 c. c. acetato de etilo	17,55
1 c. c. sol. Cl_2Zn + 1 c. c. sol $\text{HCl} \frac{N}{10}$ + 8 agua	
+ 1 acetato de etilo	19,40
1 c. c. sol. $\text{HCl} \frac{N}{10}$ + 9 cc agua + 1 c. c. acetato de etilo	1,90
1 c. c. sol. $\text{HCl} \frac{N}{10}$	1,05

(1) Este método, aunque es aplicable, es sólo aproximado, puesto que es conocida la acción de las sales neutras sobre la velocidad de las reacciones catalíticas provocada por los ácidos.

(2) La sol. de HCl no era exactamente $\frac{N}{10}$ pero para el caso es lo mismo.

Como se ve por estos datos, el ácido acético producido en el caso del HCl solo, corresponde á 0.85 c. c. de álcali, y en el caso del HCl en presencia de Cl_2Zn , á 0,90 c. c.; de lo que puede deducirse que no existe acción del Cl_2Zn sobre la saponificación del acetato de etilo por el HCl.

Antes de comenzar la aplicación de método averigüé si era posible medir el ácido acético libre en presencia del Cl_2Zn ; usando un indicador sensible á los dos.

Para titular el Cl_2Zn . ensayé como indicadores, la heliantina, el lakmoide, el azul Poirrier y la fenolftaleína; solamente este último llenaba las condiciones que el caso exigía.

Así una solución de Cl_2Zn (sol β) con 0.0430 gramos de Cl en 10 c. c., la titulé con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y obtuve 0.042718 gramos de Cl. Como se ve, el método puede servir perfectamente para el dosaje del Cl_2Zn .

Ahora se trataba de ver si era también utilizable para titular el ácido acético libre en la sol de Cl_2Zn . Para comprobarlo, añadí á la sol de Cl_2Zn una cantidad conocida de ácido acético, y luego la titulé como antes. Los resultados concordaban perfectamente, siendo posible medir con mucha aproximación el ácido acético libre. Las medidas de velocidad de saponificación las efectué á 25° y 45° con las soluciones (α) y una solución (α) de Cl_2Zn , obtenida á partir de ZnO y HCl cuyo título era 28.18% (en peso)

SOLUCIÓN (α) $T = 25^\circ$ $V = 16.50$ LITROS

c. c. sol. Cl_2Zn	c. c. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Tiemp.	c. c. $\frac{\text{Ba}(\text{OH})_2}{N}$ 7.16	Δ c. c. $\text{Ba}(\text{OH})_2$
10	0.5	2 h	8.6	- 0.03
10	0.5	2 h 5	9.1	+ 0.47
10	0.5	2 h 4	8.8	+ 0.27
10	0.5	2 h 4	8.7	+ 0.17
10	0.5	16 h 44	8.8	+ 0.07
10	0.5	16 h 48	8.8	+ 0.17
10	0.5	16 h 50	8.8	+ 0.17
10	—	—	8.63	—

SOLUCIÓN (α) (α) T = 25° V = 20.30 (1)

c.c. sol. Cl ₂ Zn	cc H ₂ O	c.c. CH ₃ -COOC ₂ H ₅	Tiempo	c.c. Ba (OH) ₂	$\frac{N}{7.1}$	Δ cc Ba (OH) ₂
10	0	1.0	15 h	7.3		+ 0.3
10	0	1.0	5 h	7.3		+ 0.3
10	0	1.0	4 h 10	7.3		+ 0.3
10	0	1.0	4 h 10	7.0		0.00
10	0	1.0	4 h 10	7.0		0.00
10	5	0.2	32 h	7.0		0.00
10	10	0.2	32 h	7.0		0.00
10	15	0.2	32 h	7.0		0.00
10	20	0.2	32 h	7.0		0.00
10	25	0.2	32 h	7.0		0.00
10	—	—	—	7.0		—

SOLUCIÓN (α)(α) T = 45° V = 20.30

c.c. sol. Cl ₂ Zn	c.c. CH ₃ COO.C ₂ H ₅	Tiempo	c.c. Ba (OH) ₂	$\frac{N}{11}$	Δ c.c. Ba (OH) ₂
10	1	6 h 30	11.4		0.4
10	1	21 h 30	11.3		0.3
10	1	21 h 35	11.3		0.3
10	1	44 h	12.9		1.9
10	1	41 h 30	11.3		0.3
10	1	41 h 30	12.4		1.4
10	1	41 h 30	15.5		4.5
10	—	—	11.0		—

En los dos cuadros correspondientes á la temperatura de 25° puede verse que no existe una hidrólisis manifiesta, y que en los casos en que ha habido no tiene relación con el tiempo.

A la temperatura de 45° puede notarse ya una hidrólisis, pero las divergencias grandes que se notan en los valores de Δ cc. Ba (OH)₂ hacen imposible una aplicación cuantitativa del método.

(1) V, indica el volumen correspondiente á la sol. de Cl₂Zn indicada en la 1.ª columna.

Observé en los balones en que hacía las experiencias á 45°, un producto con aspecto gelatinoso formado posiblemente, bajo la acción del Cl₂Zn. sobre el acetato de etilo.

De las experiencias anteriores no puede deducirse ningún resultado cuantitativo, pero en el cuadro de 45° puede verse una diferencia de signo constante en la última columna, lo que permite decir con certeza que existe H Cl libre y que éste es capaz de hidrolizar el acetato de etilo.

Las experiencias de inversión del azúcar de caña fueron realizadas á la temperatura de 99°.3 á 99°.5, por medio de un polarímetro, de la casa Schmidt y Haentzch, modelo Landolt, que permite apreciar 0° 01.

Por un dispositivo especial se puede mantener el tubo de observación á una temperatura constante. He empleado para estas medidas solamente la solución de Cl₂Zn obtenida por doble descomposición entre Cl₂Ba y SO₄Zn.

En los cuadros siguientes están expresados, los valores de los ángulos de desviación, los tiempos y las constantes correspondientes; con V se indica el volumen en que está disuelta la molécula gramo de Cl₂Zn.

T = 99°.3 V = 2.603

Tiempo en minutos	$\alpha_n - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	Loge $\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_n - \alpha_\infty} \frac{1}{t} = K_1$
28	4°.17	4°.70	0.004550
77	3°.50	4°.70	0.003960
(1) 109	2°.90	4°.70	0.004350
104	2°.50	4°.70	0.004600
176	2°.00	4°.70	0.004900
195	1°.75	4°.70	0.005120

T = 99°.4 V = 5.206

Tiempo en minutos	$\alpha_n - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	Loge $\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_n - \alpha_\infty} \frac{1}{t} = K_2$
29	5°.00	5°.45	0 00296
(2) 148	3°.55	5°.45	0 00381

$$T = 99^{\circ}.4 \quad V = 10.412$$

Tiempo en minutos	$\alpha_n - \alpha_{\infty}$	$\alpha_0 - \alpha_{\infty}$	$\text{Log. e } \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_n - \alpha_{\infty}} \frac{1}{t} = K_s$
(3) 24	5°.70	5°.83	0.000940
91	5°.56	5°.83	0.000512
133	5°.44	5°.83	0.000533
165	5°.33	5°.83	0.000588

$$T = 99^{\circ}.4 \quad V = 26.03$$

Tiempo en minutos	$\alpha_n - \alpha_{\infty}$	$\alpha_0 - \alpha_{\infty}$	$\text{Log e } \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_n - \alpha_{\infty}} \frac{1}{t} = K_4$
(4) 37	5°.78	5°.86	0.0004531
75	5°.70	5°.88	0.0004066
114	5°.62	5°.88	0.0003933
157	5°.64	5°.88	0.0003887

VELOCIDAD DE INVERSIÓN POR EL HCl

$$T = 99^{\circ}.4 \quad V = 200$$

Tiempo en minutos	$\alpha_{11} - \alpha_{\infty}$	$\alpha_0 - \alpha_{\infty}$	$\text{Log. e } \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_{11} - \alpha_{\infty}} \frac{1}{t} = K_s$
1.00	3°.25	3°.77	0.14820
1.25	3°.10	3°.55	0.10893
2.00	2°.78	3°.77	0.15209
3.00	2°.35	3°.77	0.12963
(5) 4.27	2°.19	3°.55	0.11300
5.00	1°.75	3°.77	0.15331
7.10	1°.59	3°.55	0.11320
11.60	0°.88	3°.35	0.12870

En los cuadros (1) (2) (3) y (4) están los valores de K para cuatro concentraciones distintas de la solución de Cl_2Zn . y en el cuadro (5) la velocidad de inversión para una solución

$\frac{N}{200}$ de HCl.

Los valores de la constante han sido obtenidos de acuer-

do con la ecuación, que nos da la velocidad de una reacción ilimitada monomolecular.

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)$$

$$\int \frac{dx}{(a - x)} = K \int dt$$

$$K = \frac{1}{t} \text{Log.}_e \frac{a}{a - x} \quad \text{Esta expresión toma en nuestro}$$

caso la forma:

$$K = \frac{1}{t} \text{Log.}_e \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_n - \alpha_\infty}$$

Donde α_0 es la primera lectura del ángulo de desviación, desde donde comenzamos á contar los valores de t , α_∞ es el valor límite del ángulo de desviación (correspondiente á la inversión total) y α_n es la desviación leída en un instante de tiempo t_n .

El valor de t está dado por el tiempo transcurrido entre la primera medida y la $n^{\text{ésima}}$. Si consideramos la misma reacción catalítica, pero en dos casos en que la concentración del catalizador sea distinta, tendremos para K dos valores diferentes:

$$K_1 = \frac{1}{t_1} \cdot \text{Log.}_e \frac{a}{a - x}$$

$$K_2 = \frac{1}{t_2} \cdot \text{Log.}_e \frac{a}{a - x}$$

En estas dos expresiones he considerado los valores de t en el momento en que x fuera igual; dividiendo miembro á miembro, se tiene:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{t_2}{t_1}$$

En esta relación se ve que los valores de K son inversamente proporcionales á los tiempos, ó lo que es lo mismo, directamente proporcionales á las velocidades de reacción. Si admitimos que esta velocidad es una función lineal de la

concentración del ácido libre, la relación entre los valores de K nos dará la relación de las concentraciones del ácido libre.

En el cuadro que va á continuación, se encuentran en la primera columna los valores de K para cada determinación, en la segunda la relación de cada una de estas constantes á la constante K_5 para el HCl, en la tercera la concentración correspondiente en HCl para cada dilución, y en la última la fracción de molécula de Cl_2Zn , hidrolizada.

Valores de K	Relación $\frac{K_5}{K_n}$	Concentración del HCl	Fracción molecular de Cl_2Zn descompuesta
$K_1 = 0.00458$	$\frac{K_5}{K_1} = 28.7$	$\frac{N}{5740}$	0.000220
$K_2 = 0.00267$	$\frac{K_5}{K_2} = 49.2$	$\frac{N}{9840}$	0.000264
$K_3 = 0.000640$	$\frac{K_5}{K_3} = 200.0$	$\frac{N}{40000}$	0.000140
$K_4 = 0.000411$	$\frac{K_5}{K_4} = 311.0$	$\frac{N}{62200}$	0.000170
$K_5 = 0.1280$	—	—	—

Por los números de la tercera columna se puede ver la pequeña cantidad de ácido libre en las soluciones de Cl_2Zn . Debido á las divergencias que hay entre estos valores no ensayo la aplicación de la ley de las masas.

En cuanto al desplazamiento del equilibrio por la temperatura, es muy fácil verificarlo por una reacción cualitativa. Es sabido que las soluciones de heliantina débilmente enrojecidas por un ácido toman un tinte amarillo por calentamiento. Ahora bien, si á una solución diluída de Cl_2Zn se añade heliantina, se verá que el tinte corresponde más bien á una solución ⁽¹⁾ neutra que ácida, pero si se

(1) La coloración depende de la concentración del HCl producido por la hidrólisis,

calienta la solución, se ve que toma el tinte netamente rojo que dan los ácidos minerales libres. Esta misma reacción puede mostrar la reversibilidad del fenómeno; en efecto: basta enfriar la solución y volverá la heliantina á tomar el tinte amarillo primitivo, que por un nuevo calentamiento virará al rojo, y así sucesivamente.

No es posible emplear los datos obtenidos anteriormente por la velocidad de reacción porque las reacciones empleadas son distintas, á más de que las del acetato de etilo no pueden tomarse en cuenta.

Termino aquí este primer capítulo de la parte especial, á pesar de no haber resuelto ninguno de los problemas planteados; pero me queda todo el material de experimentación acumulado, que puede servir para el estudio ulterior del asunto.

APÉNDICE

Coloco como apéndice de este capítulo algunas reacciones cualitativas de otras sales Zn, que tienen analogía con el cloruro. He hecho experiencias con el Fluoruro, Bromuro, Ioduro, Nitrato, Sulfato y Acetato.

He hallado (1) que el Bromuro, Ioduro, Sulfato, disuelven OZn que precipita por dilución ó enfriamiento como sal básica, en una forma análoga al Cl_2Zn .

El acetato purificado por cristalización, en soluciones muy diluídas precipita un cuerpo gelatinoso que contiene ácido acético.

Con el fluoruro y nitrato no pude todavía comprobar si pasa lo mismo.

Las soluciones acuosas de Br_2Zn , Io_2Zn , Fl_2Zn , SO_4Zn , y $(NO_3)_2Zn$, tienen el carácter común de hidrolizar la sacarosa á la temperatura de 100° , y todas tienen reacción ácida con el tornasol.

Por estos caracteres es posible ver que todas estas sales se encuentran hidrolizadas.

(1) Estas reacciones creo que son conocidas, pero están diseminadas por muchas revistas y es mayor el trabajo de buscar la bibliografía que el de realizarlas.

CAPÍTULO II

Aplicación de la regla de las fases

Ya es bien conocida la expresión general de esta ley dada por Willard Gibbs, que rige el equilibrio de los sistemas heterogéneos.

En el caso que trato, es posible encontrar su aplicación debido á la heterogeneidad que presenta.

Para la aplicación de la regla de las fases se puede usar la expresión que nos da el «grado de libertad», «variancia» ó «posibilidad de variación» del sistema en función del número de *factores de acción* y del «número de fases»; ésta tiene la forma:

$$F + \varphi = V \text{ ó sino}$$

$n + 2 - \varphi = V$ donde $(n + 2) = F$ es el número de factores de acción, siendo n el número *factores químicos* ó constituyentes independientes, 2 el número de «factores físicos» considerados, la presión P y la temperatura T , φ el número de fases y V el número de factores de acción que se puede variar sin modificar el equilibrio primitivo.

Determinemos por partes, el número que debemos asignar á $F = (n + 2)$ y á φ

a) FACTORES DE ACCIÓN

1 *Físicos.* — Si tenemos un sistema limitado por una superficie químicamente aisladora, constituido por tres fases como en nuestro caso, una fase sólida, otra líquida y otra gaseosa, y si tomamos en consideración las tres fases, tendremos, que si suponemos que el sistema sufre únicamente la acción de la presión y de la temperatura, «que la variación de la temperatura puede hacer desplazar el estado de equilibrio».

Luego, en nuestro caso, la temperatura «es un factor físico de acción». Pasemos á la presión; toda variación de presión, supuesta la temperatura constante, debido á la compresibilidad grande de la fase gaseosa, puede modificar el estado de equilibrio, por un aumento ó disminución de concentración de la solución; «luego la presión es en este caso un factor físico de acción».

Si consideramos en vez de tres fases, dos solamente, la sólida y la líquida, la temperatura será siempre un factor de acción por las mismas razones apuntadas más arriba. Pero en la que se refiere á la presión, vemos que una variación muy grande de ésta no puede originar sino pequeñas variaciones (prácticamente nulas) en el estado del sistema, debido á que la compresibilidad de las dos fases consideradas es muy pequeña. Luego podemos decir con mucha aproximación, que la presión no es un factor físico de acción.

2. *Factores químicos ó constituyentes independientes.* — La determinación de los constituyentes independientes está sujeta á muchas ambigüedades, tanto que á veces no se establece su número directamente, sino empleando la ecuación que nos da el grado de libertad. Determinando el número de fases, que es fácil, el número de factores físicos de acción, y la variancia del sistema, se tiene:

$$n = V + \varphi - 2$$

Mencionaré el caso estudiado por Pelabón (1) de la diso-

(1) Duhem — Thermodynamique et Chimie p. 175.

ciación del OHg que puede ser monovariante y bivariante y estar formado por uno ó dos constituyentes independientes. Así cuando se trata HgO solamente, se tiene:

$$n = 1 \quad \varphi = 2 \quad \text{luego } V = 1$$

Cuando hay un exceso de Hg ó de O, sobre las proporciones para formar HgO, se puede tener: con un exceso de Hg:

$$n = 2 \quad \varphi = 3 \quad \text{luego } V = 1$$

con un exceso de O:

$$n = 2 \quad \varphi = 2 \quad \text{luego } V = 2$$

Se ve claramente las formas distintas que puede afectar el sistema.

En nuestro caso se pueden presentar las mismas dificultades.

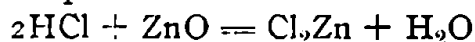
Definamos lo que aceptamos por «constituyentes independientes».

«Se entiende por constituyentes independientes, el número mínimo de cuerpos con los cuales se puede determinar la composición total del sistema», lo que equivale á decir «el número mínimo de cuerpos simples ó compuestos, de los que conociendo su masa, es posible determinar sin ambigüedad la constitución del sistema; este número de variables está sujeto á las relaciones que pueden sacarse de la ley de las proporciones definidas». Así, por ejemplo, en un sistema constituido por agua solamente, podríamos suponer que los constituyentes son 2, H y O; pero, como conociendo la cantidad de O ó de H, conocemos la cantidad de H₂O total, el número de constituyentes será uno solo. Es indudable que por la definición podíamos haber elegido inmediatamente el H₂O como constituyente.

Pasemos ahora á nuestro caso constituido por los elementos Cl, Zn, O, H.

Repetiré lo que en el capítulo anterior he dicho. Una solución de HCl disuelve ZnO formando Cl₂Zn y H₂O.

La composición de la solución varía entre H₂O + HCl y H₂O + Cl₂Zn hasta el momento en que la cantidad de ZnO es la determinada por la ecuación



conteniendo en todos los estados intermediarios H_2O , HCl , Cl_2Zn . Pero la solución de Cl_2Zn tiene la propiedad de disolver ZnO hasta una cierta proporción. Entre el estado $(H_2O, ZnCl_2)$ y el estado final, la constitución de la solución varía entre $(H_2O, ZnCl_2)$ y $[H_2O, ZnCl_2 (ZnO_\alpha Cl_2 Zn.\beta)]$

(α) En la primera parte en que la solución está constituida por H_2O , HCl , $ZnCl_2$ el número de constituyentes independientes es tres. En efecto, conociendo la cantidad de Zn , la cantidad de Cl y la cantidad de agua, es posible determinar la composición total del sistema.

Tanto da elegir como constituyentes $ZnCl_2$, HCl , H_2O . ó tres constituyentes cualquiera; la regla de las fases hace caso omiso de la clase de materia que constituye el sistema.

(β) En el punto de neutralidad, es decir cuando se llega á la composición $Cl_2 Zn$ el número de constituyentes es dos Cl_2Zn y H_2O ó Cl y H_2O ó etc.

Esto es así, puesto que conociendo la cantidad de H_2O y la cantidad de Cl_2Zn se tiene determinada la masa total del sistema.

(γ) En la tercera parte, en que la solución está constituida por $H_2O Cl_2Zn - (Cl_2Zn_\alpha ZnO_\beta)$ los constituyentes son tres otra vez, porque aplicando el razonamiento anterior podríamos llegar á determinar nuevamente la constitución de la solución.

Quedan así determinados los constituyentes independientes para los tres casos posibles de nuestra solución acuosa de cloruro de zinc.

Número de fases y variancia del sistema estudiado.—

A) En el caso (α) en que los constituyentes eran tres Cl_2Zn , HCl , H_2O , esto es, que había un exceso de HCl sobre la cantidad molecular correspondiente de ZnO , la acción del agua como agente químico ó como agente diluyente, no se manifiesta provocado un precipitado, y tendremos así para cualquier concentración y á temperaturas superiores á 15° , soluciones homogéneas que pueden estar en equilibrio con una fase gaseosa, constituida «prácticamente» por vapor de agua y una fase sólida constituida por $Cl_2 Zn$, si consideramos la solución saturada.

Así que en el caso de soluciones saturadas el número de fases es tres Cl_2Zn , sol. de $(\text{Cl}_2\text{Zn} + \text{HCl})$ y vapor de agua. En el caso de soluciones no saturadas el número de fases es 2, solución de $(\text{Cl}_2\text{Zn} + \text{HCl})$ y vapor de agua.

Conociendo ahora el número de fases y el de factores de acción podemos determinar el grado de libertad de este sistema, así para:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi = 3 \\ n = 3 \end{array} \right.$$

$$n + 2 - \varphi = 3 + 2 - 3 = 2$$

lo que nos da para la solución saturada de Cl_2Zn con un exceso de HCl un sistema bivariante.

En el caso de:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi = 2 \\ n = 3 \end{array} \right.$$

$$n + 2 - \varphi = 3 + 2 - 2 = 3$$

El sistema es trivariante, análogo, pues, al caso de una solución no saturada de dos sales en equilibrio con su vapor.

B) Estudiaremos ahora el segundo caso (β) en que el número de constituyentes es 2, Cl_2Zn y H_2O .

Una solución así constituida (con la aproximación de mis dosajes) á temperaturas superiores á 25° , nos ofrece también el caso de una solución homogénea para cualquier dilución. Podemos considerar como en el caso anterior, las soluciones saturadas y no saturadas. Teniendo para el primer caso ($n = 2, \varphi = 3$) de donde $V = 1$ y en el segundo: $n = 2, \varphi = 2$ luego $V = 2$.

Estos dos casos los presenta una solución de cualquier sal.

Es indudable que tanto en este caso como en el anterior (α) podemos no considerar la fase gaseosa y no considerar la presión como factor físico de acción, según lo hemos supuesto.

C) Entro ahora en el estudio del sistema que más interesa, puesto que es al que he dedicado toda mi atención.

Se trata de los sistemas con los tres constituyentes Cl_2Zn , OZn , H_2O .

Una solución acuosa concentrada conteniendo un exceso de ZnO sobre el HCl , da por adición de agua á temperaturas que dependen de la concentración en Zn , un precipitado de constitución constante (en el intervalo $25^\circ - 45^\circ$). La cantidad de precipitado depende de la dilución y de la temperatura.

El número de fases de un sistema así constituido es 3. 1.^a fase sólida $2\text{Cl}_2\text{Zn}$, 11ZnO . 2.^a fase líquida una solución acuosa conteniendo Cl y Zn . 3.^a fase gaseosa, vapor de agua. La variancia será:

$$n + 2 - \varphi = 3 + 2 - 3 = 2$$

Bivariante, ó mejor aún no considerando como factor físico á la presión y no tomando en cuenta por lo tanto la fase gaseosa se tendrá:

$$n + 1 - \varphi = 3 + 1 - 2 = 2$$

también bivariante. Es decir, que el sistema presentará los caracteres de un sistema bivariante, tales como no ser un sistema indiferente, y la composición de sus fases quedará perfectamente determinada á cada temperatura.

Así en la solución de Cl_2Zn caso (γ) podemos considerar:

(α) Tres constituyentes, dos factores físicos de acción y tres fases, lo que nos da, como hemos visto, una variación igual á 2 $n + 2 - \varphi = 3 + 2 - 3 = 2$. — Este caso de bivariancia cae perfectamente dentro de los que clasifican todos los autores como sistemas que tienen un número de « constituyentes igual al de fases ».

Veamos cuales son los dos factores que podemos hacer variar.

1.^o *Presión y temperatura.* — Un aumento de presión traerá como consecuencia la condensación de una parte de vapor de agua, que diluirá la solución aumentando por lo tanto su tensión (ley de Wullner), al mismo tiempo se producirá una separación de precipitado $2\text{Cl}_2\text{Zn}$ 11ZnO .

Si variamos ahora la temperatura, podremos, dejando á la presión con la variación que le hayamos dado, provocar una variación de concentración de la solución, sea por evaporación ó por condensación de agua, por precipitación ó disolución del pp.

Hemos variado independientemente dos factores de acción, veamos si es posible variar los otros. La variación de concentración del Zn en la solución no es posible sino bajo una variación de concentración de la solución ó una variación en Cl, fenómenos ambos que originarían una variación de la presión, que quedaría perfectamente determinada (ley de Wullner) y no sería, pues, una « variable ».

Si variamos la concentración de la solución tampoco podremos impedir que la presión cambie, sino que quedará determinada por la concentración y no será tampoco en este caso una variable. « Así que si imponemos á los dos factores de acción, presión y temperatura, una variación cualquiera, lo que es posible siempre, la constitución de las demás fases queda perfectamente determinada, lo que implica la imposibilidad de variar los otros factores.

2.º *Presión y concentración del Cl_2Zn ó temperatura y concentración del Cl_2Zn .* — Es indudable que para una variación de presión cualquiera, podremos variar la concentración de Cl_2Zn quedando el sistema en equilibrio. Pero « los demás factores de acción, concentración en ZnO y temperatura quedarían perfectamente determinados ». Lo mismo para una variación de temperatura y concentración en Cl_2Zn « quedarán determinadas la presión y las concentraciones en ZnO ».

3.º *Presión y concentración del ZnO ó temperatura y concentración del ZnO.* — Para una presión cualquiera podemos variar la cantidad de ZnO en solución « pero siempre la temperatura y la concentración en Cl_2Zn quedarán determinadas ». Lo mismo para una temperatura cualquiera podremos aumentar la concentración de ZnO « pero quedarían determinadas la presión y la concentración en Cl_2Zn .

4.º *Concentraciones en Cl_2Zn y OZn .* — Podemos variar simultáneamente la concentración de ambos, pero «la temperatura y la presión quedarían perfectamente determinadas».

(β) Si consideramos nuestro sistema como formado por tres constituyentes, dos fases y un factor físico de acción, la temperatura, tendremos como ya hemos hallado:

$$n + 2 - \varphi = 3 + 1 - 2 = 2$$

Podremos considerar los mismos casos que antes sin tener en cuenta la presión, así podemos hacer variar:

1.º Temperatura y concentración del Cl_2Zn .

2.º Temperatura y concentración del ZnO .

3.º Concentración en Cl_2Zn y del ZnO . Los razonamientos usados para el caso (α) nos permitirían analizar también los tres casos planteados aquí y encontraríamos lo mismo que «sólo es posible hacer variar dos factores á la vez».

Reconocimiento del grado de libertad de un sistema por sus propiedades. — Todo sistema en equilibrio heterogéneo, tiene caracteres particulares que dependen del número de fases y de constituyentes, lo que equivale al grado de libertad. Si consideramos un sistema invariante, por ejemplo un sólo cuerpo en tres fases, y si imponemos como condición que la masa del constituyente esté determinada, «la masa de cualquiera de las fases no está determinada en ninguna forma pudiendo variar entre $\text{Lim. sup.} = 1$ $\text{Lim. inf.} = 0$ ».

Considerando ahora un sistema monovariante, por ejemplo un sólo cuerpo en dos fases, y fijando la cantidad del constituyente, tendremos también «que la cantidad de constituyente que forma cada fase, no está determinada de ninguna manera, siendo posible variar esta cantidad entre los mismos límites que en el caso anterior».

Este carácter común á los sistemas invariantes y monovariantes ha hecho que se les designe como estados de «equilibrio indiferente».

Pasando ahora á los sistemas de variancia superior á 1, veremos que no sucede lo mismo.

Como primera aproximación, diremos, que si « en un sistema bivalente se fijan la presión y la temperatura, existe una gran probabilidad para que la constitución de cada una de las fases y la masa de las mismas quede perfectamente determinada ».

Pero hay sistemas bivalentes, como las soluciones de hidratos fusibles, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Fe_2Cl_6 , que pueden presentar el caso de « que á una misma temperatura y presión, existen varias soluciones saturadas con distinta concentración ». Este hecho se comprende fácilmente, si suponemos como « disolvente » al hidrato, por ejemplo, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y como cuerpos disueltos H_2O y CaCl_2 . Es indudable, que si aplicamos las leyes de Raoult á ambos casos, se tendrá fácilmente explicado el comportamiento de la solución.

Ahora puede suceder que la « composición de las dos fases » en equilibrio, sea igual; en este caso la masa de cada una no quedará determinada en ninguna forma, pudiendo variar como en los equilibrios monovariantes é invariantes. Este comportamiento lo presentan los hidratos fusibles en el punto de fusión y las mezclas líquidas con un máximo ó un mínimo en la curva de tensiones á las que se aplican los teoremas de Gibbs y Konowalow. El punto de la curva donde la derivada es nula, se llama punto indiferente. Según éstos casos, vemos que la composición de las fases, no está determinada sin ambigüedad, lo mismo que la cantidad de cada una de ellas.

Pero, si á « más de la temperatura y presión » á que se halla sometido el sistema, fijamos la masa de cada uno de los constituyentes independientes, no solamente quedará fijada la constitución de cada una de las fases, sino también la masa de cada una de ellas, exceptuando el caso excepcional del punto indiferente. En nuestro caso, si fijamos la masa del H_2O del Cl_2Zn y del OZn , tendremos á temperatura constante « una sola constitución para cada una de las fases, para una concentración determinada, y además la masa de cada una de ellas está fijada sin ninguna ambigüedad ».

Encaremos el fenómeno desde más cerca, para tratar de aplicar directamente lo que hemos dicho.

Demostremos primeramente que las fases consideradas son realmente las que constituyen el sistema.

La única dificultad que puede presentárenos es la de la fase sólida. En efecto, podemos considerar la fase sólida como un « cuerpo puro », « como una mezcla de dos cuerpos definidos » ó « como una solución sólida » (1).

« En el caso de un cuerpo puro, la composición del precipitado no debe variar á pesar de la variación de constitución de la solución. »

« En el caso de una mezcla puede la solución tener la misma constitución y, sin embargo, la del precipitado varía. »

« Supuesto que se trate de una solución sólida; la variación de constitución de la solución y la variación de la constitución del precipitado seguirán una ley que dependerá de las propiedades de la solución sólida ».

Si tomamos como abscisas la concentración de la solución y como ordenadas la composición del precipitado, tendremos la (fig. 3). Las rectas paralelas al eje de las x , nos indican la composición del precipitado en el primer caso, esto es, cuando se trata de una combinación definida, correspondiendo valores de $y = \text{const.}$ para valores crecientes de x .

Las rectas paralelas al eje de las y , se refieren al caso de una mezcla de dos cuerpos puros, variando el valor de y , á pesar de quedar x constante.

Por último, la curva nos da la existencia de una solución sólida donde varían al mismo tiempo la constitución del precipitado y de la solución.

No me detengo en esta aplicación, pero haré notar la gran analogía que existe entre la representación de este fenómeno y la tensión de las sales hidratadas, cuando se toman las moléculas de agua de hidratación en abscisas y las tensiones de vapor como ordenadas.

(1) Lash Miller and Kenrich The Journal of Physical Chemistry 1903, 7, 259.

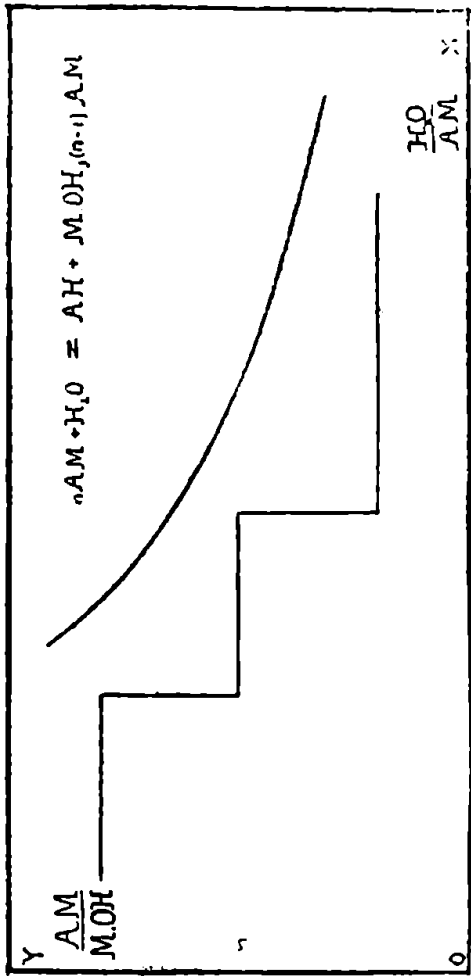


Fig. 3

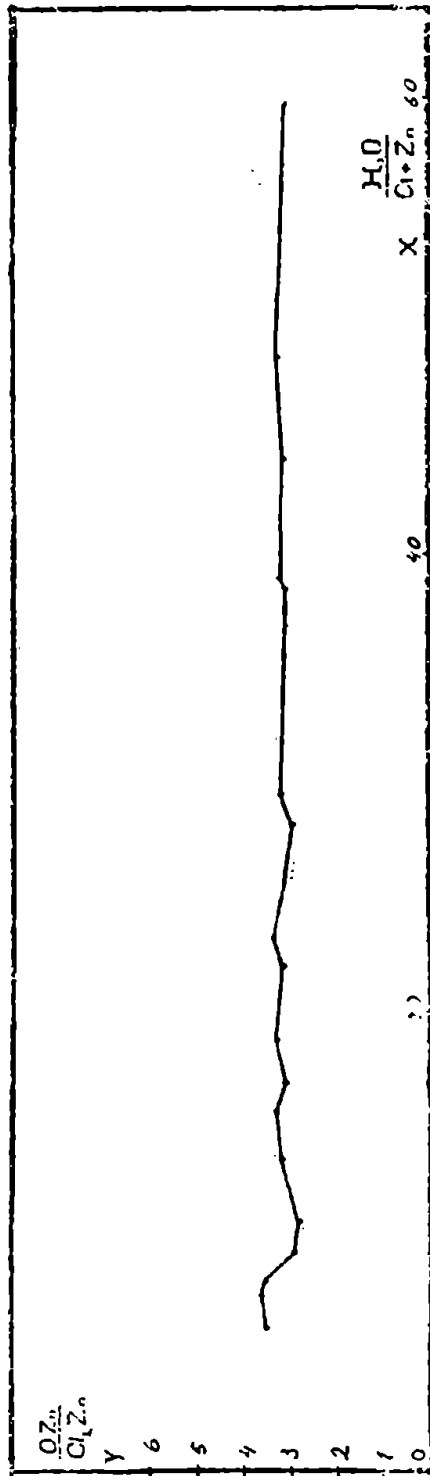


Fig. 4

Aplicaré este método á mi caso (figura 4). Tomaré en ordenadas la relación $\frac{OZn}{Cl_2Zn}$ correspondiente al precipitado y la relación $\frac{H_2O}{Cl_2 + Zn}$ para la solución (1).

N.ºs	Composiolón de la solución				Composiolón del preolplitado		
	Cl ₂	Zn	H ₂ O	$\frac{H_2O}{Cl_2 + Zn}$	Cl ₂ Zn	OZn	$\frac{OZn}{Cl_2Zn}$
1	1.597959	1.40850	24.1067	7.76	0.0083140	0.0296560	3.57
2	1.68765	1.59250	35.1693	10.72	0.0121313	0.0320860	2.70
3	3.077672	2.86055	79.9214	13.54	0.0031296	0.0096140	3.06
4	1.984071	1.84068	71.8479	18.78	0.0033228	0.0107350	3.23
5	1.444771	1.33766	122.3888	43.98	0.0033228	0.0110090	3.20
6	3.409449	3.21750	63.6956	9.58	0.0231656	0.0647026	2.81
7	1.79159	1.68313	58.8502	16.93	0.014241	0.043484	3.06
8	1.89489	1.77970	81.0257	22.05	0.0148108	0.046661	3.10
9	2.8666	1.95930	104.4753	25.82	0.016994	0.052084	3.06
10	2.19447	2.06080	119.6101	28.13	0.018894	0.054432	2.90
11	1.39912	1.31230	104.3438	38.48	0.0118676	0.036599	3.09
12	1.40349	1.31510	131.8559	48.50	0.0113450	0.038280	3.37
13	1.4174	1.35030	17.5142	6.47	0.0038128	0.0131435	3.46
14	1.22225	1.15964	20.0860	8.43	0.0052792	0.0186115	3.50
15	1.37703	1.3034	41.0132	15.67	0.0080166	0.0260131	3.24
16	1.35831	1.28124	60.7902	23.03	0.0095814	0.0323110	3.37
17	1.38479	1.30324	78.0205	29.02	0.0117318	0.037787	3.22
18	1.36239	1.28116	102.1537	38.64	0.0121228	0.03888	3.18

En el cuadro están indicadas la composición del precipitado y la composición de la solución para cada caso estudiado. Las soluciones empleadas para la isoterma 25° fueron la (α) y (β) y para la isoterma 45° la (β).

Los valores de la relación $\frac{ZnO}{Cl_2Zn}$ no son muy constantes

(1) Debo hacer notar que en caso estudiado, la cantidad de agua del precipitado no era constante pero lo atribuyo, y creo con razón, al método de desecación. Pero un argumento de esta índole no tiene mérito sin comprobación y la comprobación debe hacerse estudiando el equilibrio. $[2 ZnCl_2, 11 ZnO \text{ n } H_2O] \rightleftharpoons 2 ZnCl_2, 11 ZnO + n H_2O$ por el método de Frowein.

habiendo diferencias bastante grandes. Pero en las concentraciones mayores, que es donde se notan las divergencias más grandes, no existe un sentido determinado para la variación, lo que no nos permite suponer una influencia de la concentración en una forma accesible al estudio.

Si existiera una variación constante en estas divergencias, podría ser debida á que el precipitado no es una especie química, sino una solución sólida, y esta variación debería tener el carácter « que á medida que crece la concentración de la fase líquida en Cl_2Zn debiera aumentar la concentración del mismo constituyente en la fase sólida, lo que daría para la relación $\frac{\text{OZn}}{\text{Cl}_2\text{Zn}}$ valores que disminuyen

con la concentración. En la curva estudiada no se nota nada de esto. Sin embargo, la variación del valor $\frac{\text{OZn}}{\text{Cl}_2\text{Zn}}$ acen-

tuándose en las concentraciones mayores, puede hacer suponer la existencia de otro fenómeno nada despreciable, la adsorción, lo que podría explicarnos la variación del valor $\frac{\text{OZn}}{\text{Cl}_2\text{Zn}}$ admitiendo que la adsorción se manifiesta con más

energía en estos casos, pero que no es una función continua de la concentración. Si admitimos que existe este fenómeno, habríamos considerado en nuestro caso un precipitado con constitución variable, como una especie química, pero debo hacer notar que los errores de experimentación pueden influir mucho sobre los valores obtenidos, debido á las pequeñas cantidades de precipitado que era posible analizar, así que un error de un miligramo en las pesadas, cosa no imposible, originaba en muchos casos una variación de 10 % y en otros hasta un 30 %.

Dando á dos errores consecutivos un signo distinto es posible explicar las variaciones observadas. ¿Pero, por qué razón los valores obtenidos son más constantes cuando se trata de concentraciones más pequeñas?

Es bien manifiesto que la explicación anterior debería ser posible en todo el fenómeno, y no en una parte, porque

los errores de análisis son tan posibles en los precipitados para grandes concentraciones como para pequeñas.

Esto, no obstante, en la parte en que los precipitados tienen una constitución, que acepto como constante, es posible hacer las consideraciones más arriba expuestas y, como consecuencia, decir que el sistema es «bivariante».

Usemos ahora otro criterio para reconocer la variación, basado siempre en la propiedad de los sistemas bivariantes que dice «que si se fija la masa de los constituyentes y la temperatura y presión, si el sistema no se encuentra en un punto indiferente, la masa y constitución de cada una de las fases está determinada sin ninguna ambigüedad».

Esta definición nos da un criterio de análisis, puesto que la determinación de la constitución de las fases nos permite ya prever que la relación entre los componentes de cada fase debe estar determinada para cada dilución. En la tabla siguiente se encuentran expresados, el número de átomos gramos de Cl y de Zn por 10000 gramos de solución, y en el esquema (3) he tomado en abscisas los átomos gramos de Cl y como ordenadas el Zn.

En el caso del Cl₂Zn puro, el valor de la abscisa debe ser el doble del de la ordenada; en el caso nuestro debe ser un poco menor debido al exceso de Zn sobre el Cl, pero la recta debe terminar aproximadamente en el origen por cuanto la precipitación hace disminuir más rápidamente el Zn que el Cl.

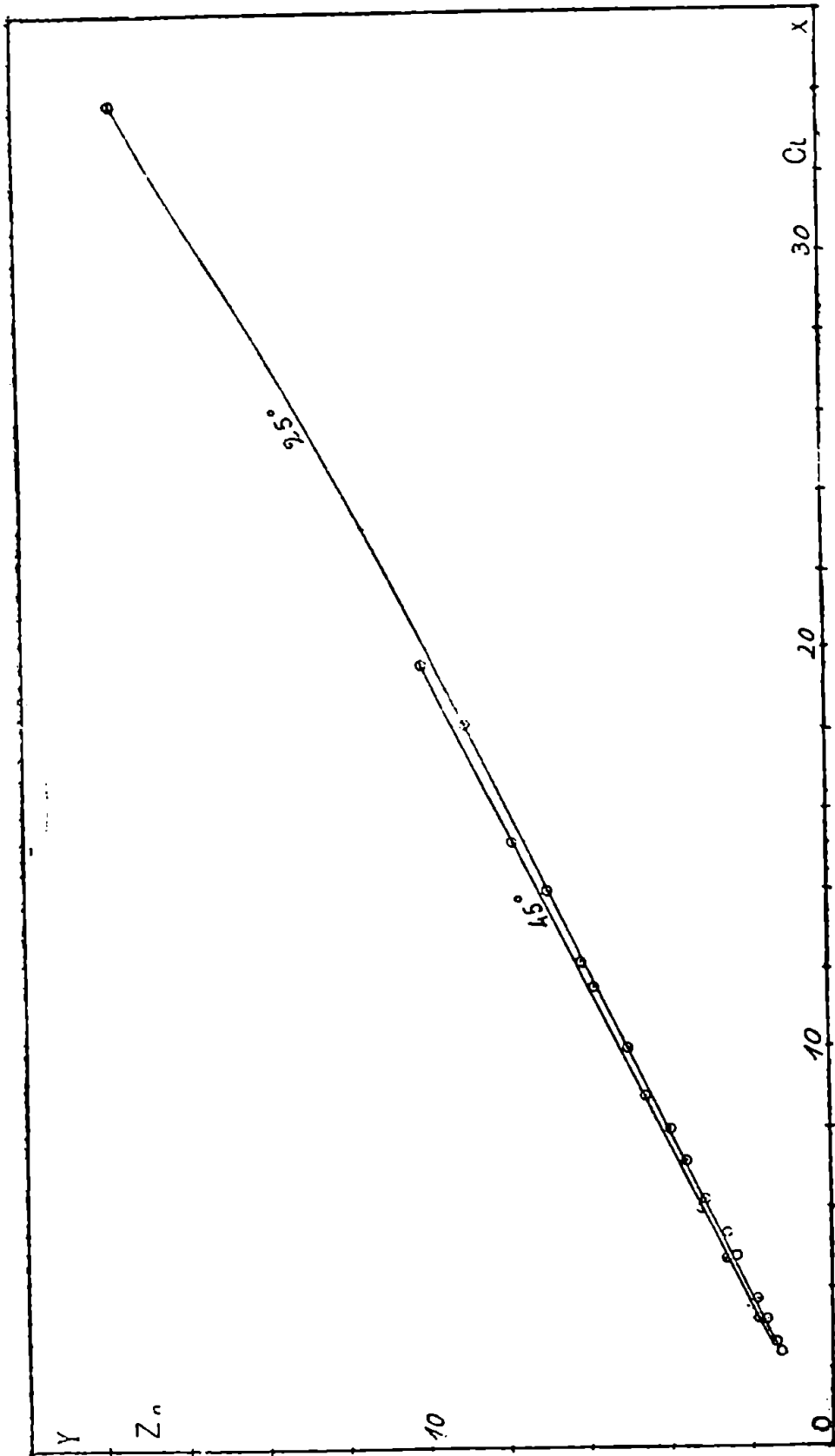


Fig. 5

ISOTERMA 25°		ISOTERMA 45°	
Atomos gramos de Cl por 10 Kgs. de solución.	Atomos gramos de Zn por 10 Kgs. de solución.	Atomos gramos de Cl por 10 Kgs. de solución.	Atomos gramos de Zn por 10 Kgs. de solución.
33,914	17,612	19,713	10,180
18,209	9,195	15,380	7,891
16,560	8,470	8,890	4,561
14,137	7,138	6,040	3,200
13,676	6,996	4,840	2,630
12,381	6,333	3,367	1,869
11,793	5,947	2,411	1,225
10,134	5,094	—	—
8,107	4,128	—	—
7,398	3,718	—	—
6,318	3,216	—	—
5,422	2,760	—	—
4,997	2,543	—	—
3,690	1,910	—	—
3,255	1,634	—	—
2,683	1,490	—	—

Además, para una misma concentración debe haber un punto de equilibrio distinto para cada temperatura.

Así que las líneas que obtengamos deben ser isotermas, y su comportamiento nos puede indicar el sentido de la variación del sistema por una variación de la temperatura. Las curvas se refieren, una á la temperatura de 45° y otra á la de 25°.

Se ve que la isoterma de 45° da para el Zn, valores mayores que los de 25° á una misma concentración. Lo que nos indica «que una elevación de temperatura trae, como consecuencia, una variación de la cantidad de precipitado, en tal forma que la proporción de Zn aumenta en la solución». En nuestro caso como la constitución del pp. es aproximadamente $2ZnCl_2 \cdot 11ZnO$, la elevación de temperatura ocasionará una disolución del precipitado. He estudiado este hecho con más detalles al ocuparme de la ley del desplazamiento del equilibrio.

La forma de las rectas que indican que la constitución

de la solución es una función continua de la dilución, hacen ver que la constitución del precipitado obtenido es constante. Sin embargo, debido á la pequeña cantidad de precipitado, una variación de su constitución no influirá notablemente en la constitución de la solución.

Las rectas se prolongarán como rectas ó curvas en el sentido de las x positivas hasta la desaparición del pp, donde tendríamos, sin duda, un sistema trivariante. La composición de la solución, creciendo la concentración, debe aproximarse á la de la solución límpida empleada la (α) ó la (β) en nuestro caso. Así que la concentración en Zn debe crecer con la disminución del H_2O más rápidamente que el Cl.

Como conclusión, diré «que dado el carácter del sistema estudiado, debe considerarse como un sistema bivariante».

CONCLUSIONES

Del estudio que acabamos de realizar, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1.º La adición de agua á las soluciones concentradas de Cl_2Zn , no produce la precipitación de sal básica como se admite de acuerdo con las experiencias de Perrot.

2.º El precipitado de esta sal básica ($2 \text{Cl}_2\text{Zn} \cdot 11 \text{ZnO}$) aparece cuando las soluciones contienen un exceso de OZn .

3.º El mecanismo de la precipitación puede ser interpretado por la ley de Guldberg y Waage.

4.º El desplazamiento del equilibrio por variación de la temperatura indica que la precipitación del oxiclورو es una reacción exotérmica.

5.º La constante de hidrólisis tiene un valor muy pequeño aun á 100° .

6.º La hidrólisis aumenta con la temperatura.

7.º Por la aplicación de la regla de las fases se deduce que el sistema es bivariante.

Septiembre 19 de 1912.

Pase á la Comisión Examinadora N.º 22 para que se sirva estudiar la presente tesis.

SARHY,
Decano.

P. J. CONI,
Secretario.

Los miembros de la Comisión Examinadora N.º 22 que subscriben, certifican haber estudiado la presente tesis y resuelven aceptarla.

E. L. HOLMBERG. — HORACIO DAMIANOVICH.
— JOSÉ A. MEDINA. — JULIO J. GATTI. —
ANGEL GALLARDO. — JACINTO T. RAFFO.
— G. F. SCHAEFFER.

Buenos Aires, 25 Septiembre de 1912.
