

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de los fenómenos de absorción y adsorción : fijación de materias colorantes por las zeolitas

Nicola, Orsini F. F.

1913

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:

Nicola, Orsini F. F.. (1913). Contribución al estudio de los fenómenos de absorción y adsorción : fijación de materias colorantes por las zeolitas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0092_Nicola.pdf

Cita tipo Chicago:

Nicola, Orsini F. F.. "Contribución al estudio de los fenómenos de absorción y adsorción : fijación de materias colorantes por las zeolitas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1913.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0092_Nicola.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO

DE LOS

FENÓMENOS DE ABSORCIÓN Y ADSORCIÓN

FIJACIÓN

DE

MATERIAS COLORANTES POR LAS ZEOLITAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO
DE LOS
FENÓMENOS DE ABSORCIÓN Y ADSORCIÓN

FIJACIÓN
DE
MATERIAS COLORANTES POR LAS ZEOLITAS

Tesis: 92

TESIS

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

POR EL EX-ALUMNO

ORSINI F. F. NICOLA

Farmacéutico

BUENOS AIRES
COMPAÑÍA SUD-AMERICANA DE BILLETES DE BANCO
CALLE CHILE 263 Y CANGALLO 559

1913



PADRINO DE TESIS

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

A LOS DOCTORES
HORACIO DAMIANOVICH
Y FEDERICO BADE

MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO
POR EL INTERÉS PRESTADO EN EL PRESENTE TRABAJO

A MIS PROFESORES

A MIS JEFES DE TRABAJOS PRACTICOS

A LA MEMORIA DE MI QUERIDA MADRE

A MI QUERIDO PADRE

GRATITUD Y CARIÑO

A MIS HERMANOS

A LOS MÍOS

A MIS AMIGOS

JUAN MANUEL ÉDO

ALBERTO A. SOULIGNAC

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS

INTRODUCCIÓN

Los estudios de los fenómenos de absorción, adsorción y de intercambio químico que se producen en la fijación de materias fertilizantes por la tierra arable y los de absorción de soluciones salinas por el loess pampeano (F. Bade), me han inducido a emprender el presente trabajo con el objeto de dilucidar los siguientes puntos:

- 1.º Poder establecer una relación entre el poder de adsorción de materias colorantes por las zeolitas y el del loess;
 - 2.º Caracterizar si los fenómenos que se producen en estas fijaciones son análogos con los de adsorción de soluciones salinas;
 - 3.º Determinar la influencia del carácter ácido o básico del colorante en dicha fijación;
 - 4.º Relacionar la composición y la constitución química de las zeolitas con su poder de adsorción y
 - 5.º Determinar si la fijación de colorantes por estos minerales, corresponde al fenómeno de adsorción, regido por la fórmula exponencial de Van Bemmelen-Freundlich-Ostwald.
-

DIVISIÓN DEL ESTUDIO

He dividido el estudio del presente trabajo en tres partes: general, especial y experimental.

La primera parte, comprende los fenómenos de absorción y de adsorción; la segunda, trata de las propiedades de las zeolitas, dosaje de colorantes y su estado en solución; y la tercera, corresponde a las experiencias y resultados obtenidos en la fijación de colorantes por las zeolitas y su relación con la arena y loess pampeano.

En el siguiente sinopsis sintetizo el plan desarrollado.

I.^a PARTE GENERAL

CAP. I.—*Concepto de fenómenos de absorción y de adsorción*..... { Diferencias.
Definiciones.

CAP. II.—*Adsorción de gases y vapores*..... { a) Su diferencia con la absorción de gases.
b) Velocidad de adsorción.
c) Influencia de diversos factores.
d) Resumen de trabajos. — Conclusiones.

CAP. III.—*Adsorción de líquidos* { a) Formación de geles — Sus caracteres.
b) Adsorción de agua por geles inorgánicos.
c) Adsorción de diferentes líquidos.
d) Adsorción de agua por otras sustancias.

CAP. IV.— <i>Adsorción de soluciones</i>	A GENERALIDADES	<ul style="list-style-type: none"> a) Relaciones entre la cantidad adsorbida y el adsorbente. b) Casos generales en los cuales puede presentarse una adsorción de sustancia disuelta. c) Casos que pueden presentarse teniendo en cuenta, la cantidad adsorbida y la no adsorbida. d) Calor de adsorción.
	B CASOS PARTICULARES	<ul style="list-style-type: none"> a) Introducción. b) Adsorción de sustancias al estado de sol. c) Adsorción de sustancias al estado de solución verdadera. d) Adsorción de materias colorantes.
	C INFLUENCIA DE DIVERSOS FACTORES	<ul style="list-style-type: none"> 1. Clase y estructura del cuerpo adsorbente. 2. Disolvente. 3. Sustancia disuelta. 4. Estado molecular de la sustancia disuelta (afinidad molecular). 5. Concentración. 6. Temperatura.

CAP. V.—*Teorías diversas sobre la naturaleza del fenómeno de adsorción y su relación con otros fenómenos.*

CAP. VI.—*Algunas consideraciones sobre la importancia de los fenómenos de adsorción.*

2.ª PARTE ESPECIAL

CAP. I.— <i>Las zeolitas</i> ...	<ul style="list-style-type: none"> 1. Generalidades. 2. Clasificación y composición química. 3. Estructura química.
----------------------------------	--

CAP. II.—*Determinación* { *a*) Estudio general.
cuantitativa de mate- { *b*) Estudio en particular de los diferentes métodos ge-
rias colorantes..... { nerales.

CAP. III. — *Estado de las materias colorantes en solución.*

3.^a PARTE EXPERIMENTAL

- I. Sustancias adsorbentes y colorantes empleados.
 - II. Ensayos con agua destilada.
 - III. Fijación de colorantes:
 1. Disposición de las experiencias.
 2. Dosaje de los colorantes.
 3. Determinación de la conductividad eléctrica.
 4. Resultados de las experiencias.
 - a*) Colorantes básicos (influencia de la concentración y del cuerpo adsorbente).
 - b*) Colorantes ácidos (influencia de la concentración y del cuerpo adsorbente).
 - c*) Influencia de la temperatura.
 - d*) „ del tiempo.
 5. Interpretación general de los fenómenos estudiados.
 6. Conclusiones generales.
-

PARTE GENERAL

CAPITULO I



Concepto de fenómenos de absorción y de adsorción

Generalidades

Si se agitan ciertas sustancias sólidas e insolubles con diferentes soluciones (electrolitos, colorantes, coloides, etc.) se observa después de un cierto tiempo que la concentración de la solución ha disminuído.

Un fenómeno análogo se presenta, cuando se introduce carbón en polvo, caolín, sustancias porosas o sumamente divididas en una atmósfera gaseosa; en este caso, tiene lugar una disminución de la presión, debido a que una parte del gas es retenida por el cuerpo sólido.

Igualmente se produce dicho fenómeno en las formaciones de geles, en las soluciones coloidales y en las precipitaciones, pues si se observa al microscopio un gel, parece constituído por un tejido o red (micelar) formado a expensas del coloide que retiene una cierta cantidad de agua disuelta, mientras que los espacios intermediarios están llenos por la solución acuosa del coloide.

Si consideramos una solución coloidal, podemos admitir la existencia de un fenómeno igual a los anteriores, entre cada grano y su líquido intergranular.

En cuanto a los precipitados, el fenómeno es bien conocido, pues estos retienen en sus gránulos una cierta cantidad del medio en el cual se forman, imposible de eliminar por lavaje.

A todos estos fenómenos se los ha reunido bajo el nombre de *fenómenos de adsorción*.

Ante todo, es necesario establecer una diferencia entre los fenómenos de absorción y los de adsorción.

Con dicho objeto, se han propuesto diferentes definiciones, entre las

cuales citaré la de DU-BOIS-REYMOND, quien entiende por *adsorción* toda fijación mecánica de gases en la superficie de un cuerpo sólido, y por *absorción* los efectos resultantes de acciones que se producen no solamente en la superficie de los cuerpos, sino también en los espacios intermoleculares.

Considera como adsorción la fijación de CO₂ por la hulla y por absorción la captación del CO₂ por el agua.

Pero estas definiciones se relacionan solamente a los gases y no consideran el caso de retención de soluciones.

Van BEMMELEN define por *adsorción* la condensación de gases y líquidos en los cuerpos porosos y en la superficie de cuerpos no porosos y reserva la palabra de *absorción*, para los fenómenos en los cuales se acepta que las moléculas de la sustancia absorbida y las moléculas de la sustancia absorbente se compenentran por completo. Siendo este el caso, cuando un gas, un líquido o un cuerpo sólido se disuelve en un líquido formando una solución homogénea.

Aceptando la diferencia entre dichos fenómenos, pertenecen a las adsorciones los que se producen en sustancias porosas (como carbón) y sobre superficies (como vidrio en polvo).

Según Lagergren, los fenómenos en cuerpos porosos se producen en espacios de dimensiones sumamente pequeñas; siendo según cálculos del mismo, la superficie absorbente de 1 gramo de carbón animal igual a 4 metros cuadrados y el número de gránulos de carbón alrededor de un billón y medio.

¿Para los geles, debe aceptarse ambos términos?

Represéntese un cuerpo poroso en el cual los canales tienen un diámetro que es muy grande en comparación con el tamaño de las moléculas de dichos cuerpos.

Estamos en el caso, en que podemos imaginar el cuerpo como dividido en partículas que se componen a su vez de moléculas del cuerpo sólido o del líquido absorbido o bien de ambos.

Existe, por consiguiente, una cierta discontinuidad y podemos, según la definición anterior, hablar de *adsorción*; ahora, si los tamaños de los canales son más pequeños, y se acercan a las dimensiones de las moléculas, desaparece por consiguiente la discontinuidad de los diferentes elementos de volumen, pasando de este modo por una transición lenta hacia la *absorción*.

En los geles, la obra de malla forma una red de cavidades o canales que contienen líquido; este líquido o solución está condensado en las paredes del tejido, lo que representa por consiguiente, *una adsorción*, según el sentido de Van BEMMELEN.

En las paredes del tejido mismo, es decir, en espacio de dimensiones más pequeñas que las cavidades de la obra de malla, están también encerradas moléculas del líquido o moles entre los moles del coloide, aún parcialmente líquidos.

Se pregunta nuevamente, si estos representan ya una absorción o por lo menos una transición a esta.

La contestación es difícil, pues no tenemos conocimiento de las medidas de estos moles y espacios.

La observación nos enseña que estos espacios y moles son pequeños, pues si tomamos el gel SiO_2 y seguimos el curso de su deshidratación, observamos de antemano, que se encoge y que las cavidades aniplias del tejido de malla desaparecen de más en más, a medida que el agua en ella encerrada se evapora.

Ahora, cuanto el gel ha alcanzado en su deshidratación a 15° , el así llamado punto de transformación, donde el contenido en agua importa solo 2-1,6 moléculas, entonces, no se encoge más en su deshidratación ulterior y el contenido en agua baja hasta 0.2 moléculas y llega a tener, por consiguiente, más espacios vacíos en agua, en los cuales se condensa aire.

Sin embargo, se pone transparente, ópticamente homogéneo, lo que demuestra la pequeñez de estos espacios. El agua que pierde el gel en este último período de la deshidratación es la que estaba más fuertemente combinada, se podría considerarla como proveniente de las paredes del tejido mismo y absorbida. ⁽¹⁾

En los casos de geles en los cuales no llegan a tener cavidades durante su deshidratación, el agua presente en las paredes del tejido, se acerca tal vez al estado de una solución sólida, cuando la deshidratación ha progresado tanto, que el gel se ha solidificado y contiene solo algunas moléculas de agua.

Estaríamos en el caso de una *absorción*, según la expresión de Van BEMMELEN.

Dada la imposibilidad de separar con precisión ambos fenómenos — si es que el segundo tiene realmente lugar — Van BEMMELEN emplea en sus trabajos la sola palabra de absorción.

V. Henri define ambos fenómenos del siguiente modo: ⁽²⁾

El término de *absorción*, equivalente a imbibición o disolución, consiste en que una parte de un gas, líquido o sólido, se disuelve en otro cuerpo, — p. ej., si se mezcla ácido fénico y agua, se producen dos capas líquidas de las cuales una, contiene más ácido fénico y poca agua y la otra, poco ácido fénico y mucha agua.

Si se agita este sistema a una temperatura próxima de su temperatura crítica, se forma una emulsión ultramicroscópica estable, de tinte opalescente (azul de Tyndall), siendo formadas las gotitas ultramicroscópicas de ácido fénico y poca agua, mientras que el líquido intergranular contiene mucha agua y poco ácido fénico.

(1) Según O. Bütschli, el gel SiO_2 presenta en el punto de transformación una estructura en forma de panal de miel (wabenbau), y según W. B. Hardy, una estructura en forma de red y considera el agua retenida como en parte adsorbida.

(2) *Traité de Physique*. — O. D. Chwolson, (1, 3, 733),

En este caso se admite que una cierta cantidad de agua se encuentra disuelta o absorbida en el interior de las gotitas.

El fenómeno de absorción es reversible, no así el de adsorción, que es irreversible; consiste en que en la superficie de separación entre un sólido y un líquido o un gas existe una capa muy delgada en la cual los elementos en presencia se encuentran ligados de un modo particular; por ejemplo, se sabe que el vidrio retiene una capa de agua cuyo espesor es de $0,005 \mu$ (según Bunsen).

Esta atracción es tal, que es necesario calentarlo a 500° para desecarlo completamente.

Otra diferencia esencial entre ambos fenómenos es que la absorción depende del volumen y la adsorción de la superficie.

Podemos también definir la adsorción como "todo cambio o alteración de concentración en la superficie límite de dos o más fases, ya sea en el sentido positivo o en el negativo." (1)

En resumen, de todas las definiciones dadas hasta el presente, la de Henri es la que más satisface, pues señala con exactitud los límites de ambos fenómenos.

Ahora, si admitimos con Van BEMMELEN usar la sola palabra de *absorción* para los dos fenómenos, estaríamos en un pequeño error, pues si *absorción* es análoga a disolución o imbibición, y *adsorción* es una pseudocombinación (combinaciones de adsorción o combinaciones en proporciones indefinidas) resultaría que, como en la mayoría de los casos ambos fenómenos son simultáneos y que su separación es difícil en la experiencia, ya sea por la insuficiencia de los métodos o por la imposibilidad práctica de diferenciarlos, al aceptar la palabra de absorción no tomaríamos en cuenta la adsorción y comprenderíamos al fenómeno como si fuera una simple disolución o imbibición.

Pero, si usamos la palabra de *adsorción*—aunque no es del todo apropiada para este fenómeno—nos daría a entender que se trataría de un fenómeno particular, en el cual, no solamente tendría lugar una disolución o imbibición, sino también una pseudocombinación. Por consiguiente, propongo usar esta última palabra para todos aquellos fenómenos que no presentan un carácter diferencial bien neto entre ambos límites.

(1) *Kolloidchemie*.— Beihefte, 3 (1911-12). Trab. P. Maffia.

CAPITULO II

Adsorción de gases y vapores

Para determinar la adsorción de un gas por un cuerpo sólido (adsorbente), por ejemplo: carbón de madera, se calcina previamente, antes de introducirlo en el recipiente donde se encuentra el gas a estudiar.

Esta operación previa tiene por objeto eliminar los gases ya adsorbidos.

La cantidad de gas adsorbida se determina por medio de la presión. Al principio se nota una disminución rápida de la presión que puede durar algunos minutos o segundos, según la clase de gas y cuerpo a adsorber, que se continúa con una ulterior disminución, pero esta vez lentamente hasta alcanzar el estado final determinado.

Este estado final se puede alcanzar, partiendo de presiones bajas y aumentando estas por adición de nuevas cantidades.

Estamos, como se ve, en presencia de un verdadero equilibrio entre la presión exterior y la presión correspondiente a la cantidad adsorbida.

La cantidad adsorbida del gas se calcula en moles o milinoles por cada gramo del cuerpo adsorbente. Siendo:

x = cantidad de gas adsorbido y

m = cantidad del adsorbente, se tiene

$a = \frac{x}{m}$ = cantidad adsorbida.

Si sobre el eje de ordenadas de un sistema de coordenadas ortogonales se colocan los valores de a y en las abcisas las presiones de equilibrio, se tiene una curva cuya concavidad se halla dirigida hacia el eje de las abcisas, es decir, que las cantidades adsorbidas no crecen

proporcionalmente a las presiones como sucede en el caso de la ley de Henry, sobre la solubilidad de un gas en un líquido.

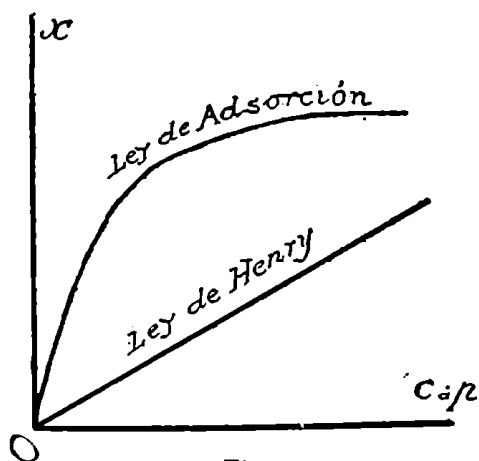


Fig. 1

En la adsorción sucede que a presiones bajas, las cantidades adsorbidas son mayores y aumentan relativamente poco con aumento de presión. En el caso de la ley de Henry tendríamos una línea recta que partiría del punto O.

Se ha hallado una expresión matemática de la forma siguiente:

$$a = \frac{x}{m} = \beta c^{1/p} \text{ (isoterma de adsorción)}$$

en la cual β y $1/p$ son constantes que dependen de la temperatura, de la naturaleza del gas y del adsorbente, c = cantidad o presión restante.

Poniéndola en forma logarítmica tendremos:

$$\log. a = \log. \frac{x}{m} = \log. \beta + 1/p \log. c,$$

es decir, la ecuación de una línea recta.

La sección de esta recta sobre el eje de las ordenadas es igual a $\log. \beta$ y la tangente del ángulo de inclinación de esta recta es igual a $1/p$.

El valor de β varía mucho de un gas a otro, de un adsorbente a otro adsorbente, mientras que $1/p$ oscila entre 0,2 y 1.

Esta isoterma de adsorción vale solo para presiones bajas. A presiones altas parece aumentar la inclinación respecto al eje p , y finalmente podría alcanzarse un valor constante de a .

Probablemente depende esto de la fluidez del gas, pues con gases fácilmente condensables se produce más rápidamente este encurvamiento con presiones pequeñas que con otros gases difícilmente condensables.

La velocidad de adsorción es grande en la mayoría de los casos, siendo la cantidad principal de lo adsorbido tomada en pocos minutos o segundos.

Parece existir una simple relación logarítmica del tiempo con la cantidad adsorbida, es decir:

$$\frac{dx}{dt} = K (x_{\infty} - x)$$

siendo:

x = cantidad adsorbida en cada momento considerado

x_{∞} = cantidad adsorbida en equilibrio

t = tiempo

K = constante.

Respecto al *equilibrio de adsorción* debe notarse lo siguiente:

Si se emprenden los ensayos con espacios de tiempo relativamente cortos (horas) los equilibrios se presentan como reversibles. Pero si el tiempo es más largo (días, semanas) se tiene una ulterior y lenta disminución de la presión.

Este último proceso se puede separar en la mayoría de los ensayos del primero, y descansa probablemente en la formación de una reacción química o una solución sólida. Al primer proceso se lo designa solamente con el nombre de *adsorción*.

La influencia del adsorbente ha sido bien confirmada, pues las cantidades adsorbidas dependen esencialmente del cuerpo adsorbente.

Se ha hallado una relación entre la adsorción de gases y su solubilidad en el agua, pues el orden en que se colocan en la adsorción por el carbón de leña es el mismo que el de su solubilidad.

Hasta ahora se puede hablar de la mayor o menor adsorbilidad de un gas, que depende en primer lugar de su condensabilidad.

Gases como el *H* y *He* son poco adsorbidos, mientras que con *N*, *O*, *CO*₂, *NH*₃ la adsorción es mayor. La serie de valores de β sirve para determinar su adsorbilidad. Hasta ahora no se ha encontrado una relación numérica entre ellos.

La *influencia de la temperatura* es bien marcada, pues según investigaciones hechas, resulta que la adsorción disminuye con elevación de temperatura y por lo tanto el valor de β en la isoterma de adsorción, mientras que el valor del exponente $1/\nu$ aumenta y se acerca a la unidad.

De esto se deduce, una dependencia con las propiedades críticas de los gases, que gases con temperaturas críticas bajas, como el *H*, tienen a temperatura ambiente el valor del exponente igual a la unidad, mientras que a la temperatura del aire líquido el exponente es una fracción.

Ahora, los gases con temperaturas críticas altas, alcanzan el valor de uno, recién a temperaturas elevadas. La relación numérica entre p (presión), cantidad adsorbida a y coeficientes de temperatura (β y $1/\nu$) es conocida solamente para pequeñas presiones.

Puesto que, la adsorción es favorecida por temperaturas bajas y que por consiguiente, se produce con desarrollo de calor, se puede deducir de reflexiones termodinámicas una relación entre el calor de adsorción

y los coeficientes de temperatura de las constantes características de adsorción (β y $1/p$). Esta relación ha sido bien confirmada.

En la adsorción de vapores se presenta el caso de que la isoterma de adsorción se aplica cerca de la región de saturación y además se presenta una nueva complicación en el sentido de que si el adsorbente es mojado o no.

De los últimos trabajos sobre adsorción de gases por cuerpos sólidos, se ha llegado a resultados muy importantes, ya sea bajo el punto de vista teórico como experimental.

Así A. Reychler ⁽¹⁾ ha demostrado que la adsorción de SO₂ por caucho y lana debe considerarse como una disolución y no como un fenómeno de adsorción.

J. Homfray ⁽²⁾ ha llegado a importantes conclusiones sobre la adsorción de gases por carbón de madera. Así, la adsorción de He es muy débil a — 190°, la del Ar, N, CO, no es grande sino a temperaturas bajas y la del C₂H₄, CO₂ es fuerte aun a temperaturas superiores de 0°.

Además encuentra que existen relaciones entre las diversas constantes de adsorción, tales, que las medidas de adsorción pueden servir para determinar el punto de ebullición de gases a presiones muy débiles y que en ciertos casos el conjunto de las curvas de adsorción puede ser trazado por medio de tres observaciones solamente.

La adsorción de gases por el carbón parece ser una simple disolución (absorción). Toda hipótesis química debe ser eliminada por el hecho de que el argón sigue las mismas leyes que aquellas de otros gases.

Según trabajos de A. Titoff ⁽³⁾ sobre adsorción de N, H, CO₂, NH₃ por carbón de coco (no lavado) ha comprobado que la ley de Henry se verifica para el H y no para los otros gases, los cuales se separan tanto más cuanto más licuables son y que la temperatura es más baja, pero es posible representar las curvas por medio de una fórmula simple.

Respecto a la influencia del adsorbente, Piutti y Magli ⁽⁴⁾ han demostrado que los carbones de coco y cerezo tienen el más fuerte poder de adsorción y que aumenta con el tratamiento previo de los carbones por el cloro y además que el poder adsorbente es proporcional a la densidad del carbón.

Mac Bain J. ⁽⁵⁾ estudiando la adsorción de H por el carbón, acepta

(1) *Bull. Soc. Ch.* — 1910, 811.

(2) *Bull. Soc. Ch.* — 1911, 10. 818. — *Zeit. Ph. Ch.* — 1910, (8), (9).

(3) *Zeit. Ph. Ch.* — 641, 678 (11), 1910. — *Bull. Soc. Ch.* — (10) 1911, 819.

(4) *Gazz. Ch. It.* — 40, 569, 577. (7), 1910.

(5) *Zeit. Ph. Ch.* — 68, 417, 497, (12), 1909.

que es una condensación en la superficie seguida de una difusión al estado de solución sólida en el interior del cuerpo sólido. Siendo la condensación casi instantánea a la temperatura del aire líquido, exigiendo sólo algunos minutos; por el contrario, la difusión no es completa sino después de doce horas. Mac Bain propone reservar el nombre de *Adsorción* para los casos en que el fenómeno es único, es decir, condensación en la superficie o solución sólida y el de *sorción* (sorption) en el caso en que los dos fenómenos coexistan.

Respecto a este último punto, A. Holt, E. C. Edgar y J. B. Firth ⁽¹⁾ estudian la sorción de hidrógeno por el paladio en láminas. Los resultados obtenidos conducen a admitir que el H es parcialmente adsorbido formando una capa con fuerte tensión de vapor, de la cual podría ser extraído fácilmente y la otra parte sería absorbida por el metal y se repartiría de un modo irregular.

De las curvas de absorción y de adsorción, y de los trabajos obtenidos por Hoitsema ⁽²⁾ sobre el mismo punto, deducen los mismos investigadores que la sorción de hidrógeno por el paladio, se produce solamente con paladio activo, cuya propiedad la pierde con el tiempo y puede recuperarla por calefacción.

Al principio se produce una adsorción superficial que la difusión la transforma en una absorción interna, dependiendo esta, de la velocidad de difusión (que crece con la temperatura) y del estado del metal.

(1) *Zeit. Phy. Ch.*—T. 82, 513, 540, (3), 1913.—*Bull. Soc. Ch.*—T. XIII-XIV, (12), 787-1913.

(2) *Zeit. Phy. Ch.*—T. 17, (1), 1895.

CAPITULO III

Adsorción de líquidos

De todos los líquidos ensayados para determinar su adsorción por diferentes sustancias, el agua es la que ha sido estudiada con mayor detalle, así es que expondré brevemente los resultados a que han llegado diferentes experimentadores al investigar los procesos de hidratación y deshidratación o más bien la adsorción y pérdida de líquidos que sufren ciertos cuerpos, ya sea al estado coloidal (gel) o al estado sólido, con el objeto de establecer si el fenómeno que se produce origina una combinación química, una combinación de adsorción o un pasaje de la primera a la segunda o viceversa.

Estos fenómenos de adsorción se presentan generalmente en las formaciones de geles (medio acuoso, alcohólico, etc.) y en otros cuerpos que tienen la propiedad de adsorber grandes cantidades de líquidos con aumento de volumen (almidón, etc.)

Antes de entrar a explicar las curvas de hidratación y deshidratación de ciertos geles, estudiadas por Van Bemmelen, daré una explicación sobre la formación de geles y sus caracteres, como también ciertas hipótesis sobre su constitución para poder explicar de esta manera los diferentes fenómenos que se producen en la estructura íntima de estos coloides.

a) — Producción de geles. — Sus caracteres. — Su constitución.

Se entiende por formación de un gel, la separación de una solución en dos líquidos, de los cuales uno, (L_1 coloide) tiene mayor viscosidad que el otro (L_2 líquido) y forma un tejido que tiene en parte adsorbido el segundo líquido y en parte lo aprisiona.

Por adición de una tercera sustancia o por acción del tiempo o por la evaporación del líquido (L_2) el coloide (L_1) pasa al estado sólido formando finalmente una sustancia vidriosa o córnea.

Es decir, que el gel es el resultado de un pasaje gradual de un líquido

a un cuerpo sólido o más bien una separación paulatina de una sustancia disuelta de un medio de solución; de tal manera, que el primero pasa por una serie de estados entre líquido y sólido.

En el hidrosol tenemos ya un principio de separación, una opalización, es decir, un primer fenómeno visible, como lo han demostrado H. Picton, S. E. Linder ⁽¹⁾ y J. Prage ⁽²⁾ comprobando la producción del fenómeno de Tyndall, en muchas soluciones coloidales de productos minerales.

En ciertos casos esta opalización puede ser tan fuerte que observados estos coloides al microscopio, se nota una separación de partículas.

Determinando el peso molecular de estas partículas coloidales se han obtenido valores tan diferentes que demuestran que estas sustancias en suspensión no se encuentran formando soluciones verdaderas, sino forman complejos moleculares con el líquido que las rodea, que no obedecen a las leyes de las sustancias que forman soluciones verdaderas.

Se presenta luego otro fenómeno, el de la coagulación, que es una separación más adelantada de las partículas del agua (Pectisación), en la cual quedan todavía semifluidas y conservan por consiguiente una mayor movilidad.

Podemos aceptar que estas partículas coloidales semilíquidas con moléculas de agua, se colocan de tal modo, que forman una membrana parecida a la de las células, y por consiguiente forman micelas que por adhesión mutua de estas, originan membranas mayores, las que a su vez forman una obra de malla o red.

Las membranas micelares tienen unida, fijada cierta cantidad de agua (agua micelar), de igual modo que en el tejido de la obra de malla o de red. Las micelas tienen agua débilmente unida o combinada, o solo encerrada.

Respecto a la naturaleza de las sustancias coloidales, se supone parecida a la de las sustancias contenidas en las células orgánicas.

Además, los elementos esenciales de un gel (micelas) deben tener la propiedad de pasar paulatinamente del estado coloidal líquido a un estado progresivamente más sólido y la obra de malla o bien el tejido celular de estas micelas debe encerrar no solamente una gran cantidad de agua, sino también retener una parte de esta más fuertemente unida como agua de imbibición extra micelar y micelar (agua de adsorción). Entre las micelas y los complejos micelares deben existir espacios que pueden contener agua (intersticios) y existir también una atracción de las micelas entre sí y entre estas y el agua aprisionada.

Estas micelas deben tener la propiedad de contraerse cuando el agua se evapora y de aumentar de volumen cuando por cualquier medio se hace penetrar o adsorber nuevamente agua u otro líquido.

(1) *J. Chem. Soc.* — 61, 148 (1892).

(2) *Rec. des Trav. Chim. Pays Bas.* — 9, 121 (1890).

b) — Adsorción de agua por geles inorgánicos.

1. — Estudio de las curvas de hidratación y deshidratación de los geles inorgánicos (especialmente las del gel SiO_2).

Es conocido que el hidrogel húmedo de ácido silícico, es transparente, pero si se deshidrata se forma transitoriamente una masa blanca y opaca (punto de transformación) que por ulterior deshidratación se pone de nuevo transparente. Van Bemmelen ha determinado las diferentes curvas correspondientes a los procesos de deshidratación e hidratación del hidrogel de ácido silícico recientemente preparado, modificado por el tiempo, por la temperatura y por una deshidratación parcial.

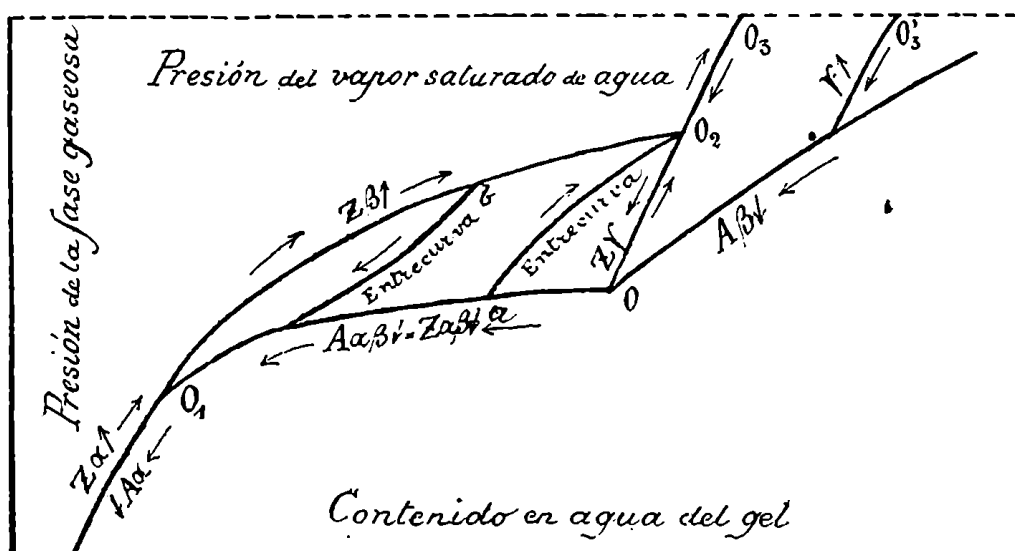


Fig. 2

El gráfico 2 representa uno de los tantos ensayos efectuados por Van Bemmelen. Corresponde a un gel recientemente preparado; la parte de la curva $A\beta\downarrow$ representa la deshidratación antes del punto de transformación O . La curva casi horizontal $A\alpha\beta\downarrow$ la ulterior deshidratación. La curva $A\alpha\downarrow$ corresponde a una parte de curva que concuerda con la de la rehidratación del mismo gel hasta el punto O_1 ; a partir de este punto la rehidratación sigue otro curso formando la curva $Z\beta\uparrow$ hasta el punto común O_2 de otras curvas que más adelante detallaré.

Se observa en primer lugar que la curva de deshidratación es diferente de la de rehidratación, es decir, que estamos en presencia de una *Histéresis química*.

Van Bemmelen admite que la contracción de las micelas del ácido silícico debe ser persistente en la curva $A\beta\downarrow$ (no reversible) y que

en la rehidratación bajo presiones de vapor más altas, sólo una pequeña cantidad de agua, es de nuevo adsorbida ($A\gamma\uparrow$), resultando que la curva $A\beta\downarrow$ no es reversible.

Supone que el tejido micelar sufre una modificación al llegar al punto O (transformación), poniéndose más sólido por una nueva coagulación o formación de nuevas micelas que se notan por el enturbiamiento que se produce (Fluorescencia azul al principio, luego se pone blanco brillante y más tarde opaco). Esta modificación produce una transición en la curva originando la curva horizontal $A\alpha\beta\downarrow$ que se continúa con la $A\alpha\downarrow$.

El tejido micelar ha recibido propiedades especiales que hacen la curva $A\alpha\beta\downarrow$ reversible por un desvío e igualmente la $A\alpha\downarrow = Z\alpha\downarrow$. Resultando que el poder de combinación sobre $A\alpha\beta\downarrow$ es menor de lo que era sobre $A\beta\downarrow$.

En cada punto de $A\alpha\beta\downarrow$ se nota un efecto análogo al observado en $A\beta\downarrow$, pues en la rehidratación la curva no es reversible, sino que se hace por curvas intermedias (\uparrow) o por $Z\beta\uparrow$ partiendo desde O_1 .

Sin embargo todas las curvas confluyen de nuevo en O_2 y el punto O es alcanzado en la rehidratación desde O_2 , formando un ciclo que puede ser transcurrido indiferentemente según la sucesión OO_1O_2O .

La curva OO_2O_3 es reversible. En la deshidratación se observa un efecto secundario, cuando se parte de un punto de la curva $Z\beta\uparrow$, pues el fenómeno se continúa según la curva intermedia (\downarrow).

De todo esto resulta que el tejido micelar sufre un debilitamiento especial en el poder de combinación en la curva $A\alpha\beta\downarrow$, el cual es restituido de nuevo en la curva intermedia (\uparrow) y la final $Z\beta\uparrow$.

El enturbiamiento producido en O desaparece paulatinamente cuando el gel adsorbe de nuevo agua y cuando se acerca a O. En ambos casos se pone de nuevo blanco opaco, pasa a blanco brillante, se pone fluorescente azul y finalmente transparente como vidrio.

Se ha observado en el gel de CuO ⁽¹⁾ que la curva de deshidratación se continua siempre hasta la presión igual a cero (15°), siendo el contenido en agua de ± 1 mol. H_2O y la curva es reversible hasta 1,5 mol. H_2O .

Los fenómenos que se producen en la deshidratación e hidratación de los geles de SiO_2 ofrecen gran semejanza con los de histéresis en la imantación y desimantación del hierro.

De esta histéresis se ha podido llevar agua de un gel más pobre a otro más rico en agua cuando se encuentran en un mismo espacio bajo presión de vapor constante.

Van Bemmelen ha estudiado la influencia de diferentes factores sobre la hidratación y deshidratación de los geles de SiO_2 y su relación con la constitución de las micelas. Ha observado que la velocidad de deshidratación, el modo de preparación, el tiempo (sobre un gel no deshidratado y parcialmente deshidratado) como también la tempe-

(1) Van Bemmelen. — *Die Absorption*.

ratura son factores todos, que producen alteraciones bien marcadas en la adsorción y pérdida de agua en los geles de SiO_2 , ya sea alcanzando más rápidamente el punto de transformación O, haciendo reversibles ciertas partes de curvas, alargando o acortando ciertas partes de ellas o reduciendo el ciclo $\text{OO}_1\text{O}_2\text{O}_3$, originando de este modo un aumento o disminución en el poder de adsorción.

2.— Constitución y modificaciones que sufren las partículas coloidales.

Van Bemmelen admite que cada partícula coloidal está rodeada por envolturas de agua, cuyos radios varían con la temperatura, dilución, composición, solución, etc.

La atracción de las envolturas es tanto más fuerte, cuanto más cerca están de la partícula coloidal. Esta intensidad de atracción depende de la composición química del coloide y de su grado de condensación. La atracción mutua de las micelas origina el tejido micelar.

Cuando el gel ha llegado al equilibrio con la presión del vapor que lo rodea, entonces, solo la capa superficial de la envoltura de cada partícula coloidal tienen igual tensión que la fase gaseosa. Si la tensión de vapor es menor que esta última, se evapora agua de las diferentes envolturas hasta que se ponga libre una capa que tenga la misma tensión.

Cuando se deshidrata un gel a presión constante, la diferencia entre la tensión de vapor de la capa superficial y la de la fase gaseosa disminuye siempre; por consiguiente, la velocidad con que se alcanza el equilibrio, debe disminuir hasta que este se establezca. En la hidratación sucede el mismo fenómeno pero en sentido inverso.

Ciertos geles que no sufren transformación por la deshidratación quedan completamente homogéneos y transparentes hasta la deshidratación.

Van Bemmelen llega a establecer que *“El agua no se halla combinada químicamente, sino que es adsorbida de un modo particular en los intersticios del edificio coloidal”*.

Los hidrogeles sufren modificaciones bien acentuadas cuando se los somete a la deshidratación adquiriendo nuevas propiedades que se ponen de manifiesto en su rehidratación.

3.— Teorías de la transformación del gel SiO_2 y su constitución química.

Se han emitido diferentes teorías con el objeto de dar una explicación satisfactoria de la constitución del gel SiO_2 en el punto de transformación y en el curso de su deshidratación y rehidratación. En lo que sigue expongo un resumen de todas ellas, comenzando con la de Van Bemmelen, para continuar con la de Le Chatelier y después con las de Kraft y de Zsigmondy.

Van Bemmelen explica del siguiente modo la transformación que sufre el hidrogel de ácido silícico en el punto O.

El hidrogel, al llegar al punto O tiene por contenido en agua 3 moléculas y toma el aspecto de una sustancia sólida, aunque sus partes tengan gran movilidad, pues se presenta en él una nueva coagulación, es decir, una formación de gel, con contracción rápida de las partículas coloidales que pasan a un estado más sólido, adquiriendo un volumen menor.

Al producirse esta contracción rápida, el agua no puede llenar totalmente los intersticios, entonces el aire penetra en ellos originando el enturbiamiento precedido de una opalización, y seguido de un fenómeno de fluorescencia, que se acentúa cada vez más hasta opacidad completa.

Por el cambio producido en las partículas coloidales, estas poseen un poder de atracción más débil para el agua.

Se ha comprobado que cuanto más alta es la transformación del gel, tanto más fuerte es la contracción de las micelas, por consiguiente, los intersticios son más grandes, el enturbiamiento mayor y el poder de atracción se debilita aún más, dando origen a las curvas $A^{\alpha\beta\downarrow}$ y a la reversible $A^{\alpha\downarrow} = Z^{\alpha\uparrow}$.

Sobre $A^{\alpha\beta\downarrow}$ por deshidratación progresiva, las partículas coloidales y las micelas se ponen de nuevo regulares, de tal modo que las cavidades o intersticios desaparecen y el gel se pone de nuevo homogéneo y transparente (punto O_1). En la rehidratación sobre la curva $Z^{\beta\uparrow}$ pasando por O_1 se produce al principio un enturbiamiento (cavidades) que al llegar a O_2 desaparece totalmente.

Los factores comunes de acción, como la presión, el tiempo (la velocidad de deshidratación), la temperatura y el modo de preparación, modifican la estructura de los geles originando una contracción o aumento de volumen de las micelas, con aparición de cavidades (intersticios) o desaparición de ellas.

En un buen número de geles se producen diferencias bien marcadas en los procesos de hidratación y deshidratación, dando lugar al fenómeno llamado de *Histéresis*. (Como los de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BeO , SnO_2 , MnO_2 , MgO , etc.).

Por el contrario, ciertos hidrogeles o compuestos coloidales pueden pasar a la forma cristalóidea dando lugar a verdaderos hidratos químicos según relaciones atómicas simples y constantes, y otros como el $Be(OH)_2$ y $Al_2(OH)_6$ pasar al estado amorfo por elevación de temperatura.

“Hidratos químicos se transforman en combinaciones indeterminadas (combinaciones de adsorción) presentando entonces las mismas propiedades de los coloides en la pérdida y absorción de líquidos”.

Le Chatelier ⁽¹⁾ admite que la sílice no forma hidratos definidos, pero que siempre existe al estado anhidro. Considera la sílice precipitada

(1) *Comp. Rend.* — (2) 660, 1908.

como en un estado de división extrema, que poseería las propiedades de todos los cuerpos sumamente finos, formando con el agua mezclas de consistencia variable, que serían atacadas más fácilmente por las soluciones salinas que la arena cuarzosa, pasando a través de los filtros aún después de varias evaporaciones (fenómeno bien conocido en química analítica). Según el mismo autor debería considerarse la sílice, no como cuerpo soluble en el agua, sino como una sustancia verdaderamente insoluble, cuya insolubilidad nos explicaría su fineza, es decir, la propiedad de pasar por los filtros, aún después de varias insolubilizaciones.

F. Kraft ⁽¹⁾ deduce de sus ensayos sobre soluciones jabonosas, una teoría sobre la constitución de los coloides, estableciendo que estos en solución (soles) no se componen de complejos moleculares sino de moléculas individuales y que en este estado de solución coloidal no obedecen a las leyes de los gases y no se mueven como moléculas gaseosas, sino que giran alrededor de un eje en superficies cerradas y muy pequeñas, que están cubiertas por estas moléculas coloidales formando vesículas líquidas (procelulares) que encierran el medio de solución.

Las paredes de estas vesículas se tocan y pueden juntarse, colocándose en la posición de equilibrio más estable (poligonal) y cuando el tamaño y la naturaleza de estas vesículas son iguales, se obtiene un pseudosol homogéneo.

A expensas de estas vesículas procelulares pueden formarse vesículas coloidales más grandes (como las de jabón) que representan una red de vesículas procelulares (si han alcanzado la temperatura adecuada para su existencia), dependiendo su estructura de la unión de las paredes entre sí.

Estas vesículas procelulares serían del todo análogas a las micelas de Van Bemmelen y lo mismo la red de estas vesículas con el tejido micelar.

Aceptando que estas vesículas se componen de moléculas individuales, es necesario admitir:

1.º Que las fuerzas moleculares entre las moléculas coloidales de una vesícula y la de sus vecinas y las de las moléculas de agua (encerradas en las vesículas) con las de los coloides, deben ser activas.

2.º Que estas fuerzas deben variar cuando estas formaciones líquidas pasan progresivamente a un estado cada vez más sólido.

Sin embargo dichas vesículas procelulares deben conservar aún propiedades coloidales, hasta que no hayan pasado al estado cristalino.

(1) Van Bemmelen. — *Die Absorption*, pág. 283.

Una nueva explicación sobre el punto de transformación O del gel ácido silícico, fué dada posteriormente por Van Bemmelen, pues no había observado anteriormente (1898) que el volumen del gel en el punto O no se contrae más en la deshidratación ulterior, quedando constante, debido a la formación de poros y microcavidades cuyo volumen total corresponde al volumen del agua evaporada.

En 1909 determina el máximo de turbidez entre O y O₁ y ha llegado a la conclusión siguiente: cuando el hidrosol de SiO₂ se transforma en hidrogel, tiene lugar una coagulación, es decir, la formación de un primer tejido micelar que encierra un segundo sol. Este sol tiene menos SiO₂ disuelto que el primero. Luego, tiene lugar una nueva coagulación (2.^a) en el tejido micelar, formándose un nuevo tejido micelar más grueso que encierra un nuevo sol, que tiene menos SiO₂ que el segundo.

Ahora, cuando el gel ha llegado al punto O₁ después de haber pasado por diferentes estados de turbidez cada vez menores, se puede aceptar que estas micelas han confluído y que el tejido micelar conserva aún una cierta movilidad.

Se ha demostrado que los fenómenos de transformación y de formación de poros son independientes el uno del otro. La transformación puede presentarse posteriormente a la formación de poros, sin embargo el volumen se pone constante cuando tiene lugar esta producción. Más allá de O y O₁, los poros quedan aumentados y solo persiste la evaporación.

Las dimensiones de esos poros o microcavidades son más pequeñas que la longitud de onda de la luz, por consiguiente, la diferencia del poder de refracción de las sustancias micelares no produce turbidez, es decir, ningún fenómeno visible.

Basándose en los fenómenos de capilaridad que se produce en los geles, Zsigmondy ⁽¹⁾ atribuye a estos las anomalías que se presentan en la deshidratación y en la rehidratación.

Aplica las fórmulas de capilaridad y calcula que la dimensión de esos poros es de 5 $\mu\mu$ por una disminución de la tensión de vapor de 6 mm. Estos datos concuerdan con las propiedades ópticas de los geles.

El mismo autor hace notar, que las diferencias que se presentan en las curvas de deshidratación e hidratación son debidas a que el líquido no puede mojar completamente el gel a causa del aire adsorbido previamente. Respecto a la irreversibilidad de las reacciones, supone que es originada por la unión de partículas amicroscópicas de SiO₂ en partículas más voluminosas, probablemente cristalinas.

(1) *Zeit. anorg. Chem.* — T. 71, 256, 377, 1911. — *Bull. Soc. Ch.* — T. XI-XII, 7, 387, 1912.

En resumen, desde el punto de vista de la constitución de las partículas coloidales, las diferentes teorías anteriormente expuestas explican de un modo bastante satisfactorio las causas y los fenómenos que se producen en la estructura íntima de estos coloides.

Respecto a la constitución química, se puede confirmar con Van Bemmelen, Le Chatelier y Zsigmondy que el gel hidratado de ácido silícico (como también aquellos que presentan el fenómeno de histéresis química) no forman compuestos químicos definidos (hidratos) sino combinaciones de adsorción en proporciones indefinidas.

c) — Adsorción de diferentes líquidos por los geles inorgánicos.

(gel de SiO_2)

Th. Graham ha observado que el agua del gel SiO_2 puede ser reemplazada por otros líquidos, sin que este pierda sus propiedades características. También ha constatado un fenómeno igual al de Van Bemmelen (punto de transformación, opacidad del gel) cuando se toma un gel de ácido silícico desecado en SO_4H_2 concentrado y se hace adsorber diferentes líquidos, estos son adsorbidos en el sistema de cavidades capilares y el gel presenta idénticos fenómenos a los de deshidratación, cuando se le somete a la pérdida de los líquidos adsorbidos.

Ciertos investigadores han considerado este punto de transformación como una nueva fase hídrica del ácido silícico, pero Van Bemmelen se ha expresado en contra de tal opinión (como lo he expuesto anteriormente); efectivamente, si con líquidos tan diferentes como el aceite de olivas y de cedro se produce la misma transformación, es ilógico aceptar una reacción de estos líquidos con la sustancia del armazón del gel para formar compuestos definidos con el ácido silícico.

Es más fácil atribuir este fenómeno a una acción alternante entre el sistema de cavidades y el líquido adsorbido, produciéndose fenómenos de capilaridad. (Como lo ha expresado Zsigmondy en su teoría sobre la hidratación y deshidratación del ácido silícico).

Los últimos trabajos de Bachmann ⁽¹⁾ sobre la adsorción de diferentes líquidos (como cloroformo, ioduro de etilo, benzol, tetrabromuro de acetileno) por el gel ácido silícico, confirman este modo de ver, es decir, que los líquidos imbiben capilarmente el gel de ácido silícico, sin que se originen productos de reacción con la sustancia del armazón del gel.

Encuentra además una relación constante entre las cantidades de líquidos adsorbidos y sus pesos específicos.

(1) *Zeit. f. Ch. u. Ind. d. Koll.* — T. XII, 4, 204, 1913.

d) — Adsorción de agua por otras sustancias (almidones).

A. R. Rakowsky ⁽¹⁾ ha estudiado la histéresis para diferentes clases de almidones y ha comprobado que es mucho menor que las de los coloides minerales y no pasa de 2 a 3 %.

Para el almidón de trigo, las curvas de hidratación y deshidratación son muy regulares y sólo se encuentran en los puntos correspondientes a la tensión nula y a la tensión máxima, siendo ambas irreversibles. Respecto a la tensión de vapor del agua, ha establecido una analogía entre los geles de almidón y las soluciones de ácido sulfúrico—si m y n representan respectivamente el agua de un gel de almidón y de una solución de SO_4H_2 en equilibrio, se encuentra la relación siguiente:

$$\frac{n - 15,4}{m} = K \text{ (constante),}$$

siendo 15,4 la cantidad por % en agua contenida en $(\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

Basándose en estos ensayos, Rakowsky ⁽²⁾ imagina que un gel está formado de dos soluciones, las que se hidratan y deshidratan según la ecuación de reacción de primer orden, independiente la una de la otra.

(1) *Bull. Soc. Ch.* — T. X, 1574, 1910.

(2) *Bull. Soc. Ch.* — T. XI-XII, 1540, 1911.

CAPITULO IV

Adsorción de soluciones

A — Generalidades

a) — Relaciones entre la cantidad adsorbida y el adsorbente.

La adsorción de soluciones se puede comparar a la adsorción de gases. Pueden presentarse dos casos. La concentración de la solución, disminuye o aumenta: en el primer caso tenemos una adsorción positiva (es el caso general) y en el segundo, una adsorción negativa. (Podemos tomar como ejemplo la adsorción de solución de cloruro de sodio por carbón).

Como en los gases, se produce un equilibrio entre el cuerpo adsorbente, la sustancia adsorbida y la solución.

Si llamamos x la cantidad de sustancia disuelta en el volumen m en una de las dos fases del sistema y por C la concentración de la misma sustancia después de establecido el equilibrio, podemos escribir la relación siguiente:

$$\frac{x}{m} = K C$$

fórmula parecida a la ley o principio de Berthelot-Jungfleisch sobre el coeficiente de repartición de una sustancia soluble entre dos disolventes,

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

cuyo enunciado es el siguiente:

“Cualquiera que sea el valor de la solubilidad de una sustancia en uno de los disolventes y cualquiera que sea el exceso de volumen en este último, el cuerpo soluble se reparte siempre entre los dos disolven-

tes según una relación simple. Obtenido el equilibrio, se observa que las cantidades disueltas por un mismo volumen de los dos líquidos están en una relación constante.

Pero medidas cuantitativas hechas sobre el proceso de adsorción han obligado a modificar la fórmula (1). Así F. W. Küster encontró que en los procesos donde interviene la adsorción se pueden representar por la relación siguiente:

$$\frac{C_1}{C_2^n} = K \quad (2)$$

en la cual C_1 es igual a la concentración del líquido restante y C_2 concentración del líquido en la superficie adsorbente.

n y K son dos constantes especiales en cada caso.

Trabajos ulteriores de W. Ostwald y de H. Freundlich han venido a demostrar, que es imposible determinar la concentración en la superficie adsorbente, pues el valor no es constante para diferentes capas en la superficie y proponen una ecuación en la cual intervienen dos datos a determinar, que corresponden, uno, a la concentración primitiva de la solución y el otro, a la concentración después de establecido el equilibrio, siendo la ecuación la siguiente:

$$\frac{x}{m} = \beta C^{1/p} \quad (3)$$

en la cual

x = cantidad de sustancia adsorbida

m = peso del cuerpo adsorbente

C = concentración de la solución después del equilibrio.

Según los mismos autores, β y $1/p$ son dos constantes que caracterizan el fenómeno de adsorción, la primera nos da a conocer el valor absoluto de la adsorción y $1/p$ la influencia que ejercen las soluciones de diferentes concentraciones.

Basta observar el gráfico número 1 para notar las diferencias existentes entre los fenómenos de adsorción y los de repartición.

La fórmula última (3) puede tomar formas diferentes, según que $1/p$ sea igual a 0, 1 ó $1/2$. Así:

1.º Si $1/p = 0$, la (3) se hace igual a $\frac{x}{m} = \beta$, es decir, que estamos en presencia de una ecuación de reacción química.

2.º Si $1/p = 1$: $\frac{x}{m} = \beta C$, demuestra que la cantidad de sustancia tomada por el adsorbente es proporcional a la concentración de la solución. (Ley de Berthelot-Jungfleisch).

3.º Si $1/p = 1/2$

$$\frac{x}{m} = \beta C^{1/2} = K \sqrt{C},$$

significa que la cantidad tomada por el adsorbente es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración. (Fórmula según S. Arrhénius).

G. S. Schmidt ⁽¹⁾ y ⁽²⁾ ha constatado experimentalmente que las sustancias adsorbentes no pueden precipitar o adsorber cantidades ilimitadas en su superficie sino que estas alcanzan (con aumento de la concentración) un valor límite máximo de adsorción y bien definido o valor de *saturación*.

Como la adsorción depende de la superficie, se explica fácilmente que una superficie completamente cubierta por una sustancia, no pueda adsorber más de ella, pues ha alcanzado el máximo de saturación.

Schmidt parte del siguiente concepto para establecer una nueva fórmula de adsorción:

“Aumentando la concentración se adsorbe tanto más cuanto mayor es la superficie libre de los gránulos, es decir, la superficie aún no cubierta por la sustancia considerada”.

Si x es la cantidad adsorbida, c la cantidad primitiva y S la cantidad que cubriría totalmente la superficie adsorbente (máximo de adsorción) tenemos la ecuación:

$$\frac{dx}{dc} = K(S - x) \quad (1)$$

si se considera a K como constante, resulta por integración:

$$\frac{1}{c} \log. \frac{S}{S-x} = K. \quad (2)$$

Pero esta ecuación no satisface del todo los resultados de las experiencias, pues el factor de influencia K no es constante.

Debido a que al precipitar o ser adsorbida sobre la superficie una mayor o menor cantidad de la sustancia disuelta, la superficie del adsorbente no se encuentra más en el estado primitivo del ensayo y por consiguiente, el valor de K debe cambiar.

Puesto que no se conocen las relaciones entre la alteración del factor de influencia K y la masa adsorbida, Schmidt acepta: “que con aumento de la cantidad adsorbida el coeficiente K disminuye, y esto proporcionalmente a la intensidad del coeficiente de influencia”.

(1) *Zeit. f. Phys. Ch.* — 74, 689, 737, 11, 1910.

(2) *Zeit. f. Phys. Ch.* — 77, 641, 660, 6, 1911.

Establece que con cantidad constante de c

$$dK = - AK dx \quad (3)$$

que por integración da:

$$K = K_0 e^{-Ax} \quad (4)$$

relacionando ésta con (1) resulta:

$$\frac{dx}{dc} = K_0 (S - x) e^{-Ax} \quad (5)$$

desarrollando en serie y despreciando los términos superiores, tenemos la siguiente ecuación

$$\log. \frac{S}{S-x} - Ax = Kc \quad (6)$$

en la cual, para soluciones diluídas, c es igual a la concentración y sirve solamente cuando el valor de la constante A es pequeño.

También Arrhénius ha establecido una fórmula para los fenómenos de adsorción, que podría considerarse como un caso particular de la (6) de Schmidt.

La ecuación es la siguiente:

$$K \frac{dx}{dc} = \frac{S-x}{x}$$

que integrada nos da:

$$\log. \frac{S}{S-x} - 0,4343 \frac{x}{S} = \frac{1}{K} c$$

en la cual el valor de la constante A de la fórmula de Schmidt equivaldría a

$$\frac{0,4343}{S}$$

Posteriormente Schmidt ⁽¹⁾ llega a establecer una nueva fórmula y la confirma con experiencias hechas con carbón de azúcar, negro animal y otras sustancias.

Parte del siguiente raciocinio: considera la adsorción como un equilibrio dinámico entre dos fuerzas, la fuerza adsorbente de un lado

(1) *Zeit. f. Phys. Ch.* — 78, 667, 681, 6, 1912.

y la presión de disolución por otro lado. Ahora el número de choques de las moléculas del cuerpo disuelto con las del medio de solución nos es dado por el producto de la concentración y la superficie. (Supuesto que las soluciones sean diluídas).

Por consiguiente, la cantidad que se precipita en la unidad de tiempo es:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 c O \quad (7)$$

siendo O la superficie y c la concentración.

El número de choques no depende naturalmente de la superficie libre, sino del tamaño de la superficie, por esto no debemos introducir el valor $(S - x)$ en la (7).

Ahora, la cantidad que entra de nuevo en solución en la unidad de tiempo es proporcional al producto de la cantidad adsorbida x (pues cuando no se adsorbe nada, nada se disuelve) y de la cantidad del disolvente que podemos poner como constante en las soluciones diluídas.

En tal caso se tiene:

$$- \frac{dx}{dt} = K_2 x \quad (8)$$

y cuando se establece el equilibrio

$$K_1 c O = K_2 x \quad (9)$$

Según lo expuesto en la (3) sobre el valor inconstante del coeficiente de influencia (K) podemos escribir

$$dK_1 = - A_1 K_1 dx,$$

que por integración nos da:

$$\log. K_1 = - A_1 x + \text{constante} \quad (10)$$

Cuando $x = S$, el coeficiente de influencia K tiene un valor constante K_0 , entonces

$$K_1 = K_0 e^{A_1 (S-x)}$$

que introducido en la (7) nos da

$$\frac{dx}{dt} = K_0 e^{A_1 (S-x)} \cdot \left(\frac{a-x}{v} \right) O \quad (11)$$

siendo a la cantidad primitiva disuelta, v el volumen y por lo tanto

$$\frac{a-x}{v}$$

la concentración.

Considerando el proceso de disolución obtenemos una expresión análoga, es decir:

$$-\frac{dx}{dt} = K'_0 e^{A_1(S-x)} \cdot x \quad (12)$$

y en el equilibrio

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) O = K e^{A(S-x)} \cdot x \quad (13)$$

Ahora, como el valor máximo de adsorción S es proporcional a la superficie O del cuerpo adsorbente, podemos reemplazar esta por el valor máximo de adsorción S y tener:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{A(S-x)} \cdot x \quad (14)$$

Como A es una función de la cantidad del cuerpo adsorbente y que en la misma concentración de la cantidad adsorbida debe ser directamente proporcional a la cantidad adsorbente, resulta de la (14) que A debe ser inversamente proporcional a la cantidad de la sustancia adsorbente o inversamente proporcional a S .

Resultando como fórmula final la siguiente:

$$\left(\frac{a-x}{v}\right) S = K e^{\frac{A(S-x)}{S}} \cdot x \quad (15)$$

confirmada experimentalmente por un buen número de ensayos efectuados por el mismo Schmidt.

Rakowsky A. V. R. ⁽¹⁾ ha ensayado dar una expresión matemática de las curvas de hidratación y deshidratación de los geles coloidales.

Ha encontrado que para los almidones la tensión del vapor está bien representada a una temperatura dada T por ecuación sinusoidal de la forma:

$$y - a = a \text{ sen } (\sigma - \beta), \text{ en la cual}$$

y = tensión de vapor.

σ = cantidad de H_2O contenida en un gel en función de π , es decir, que la cantidad máxima es representada por 180 .

β = una constante, cuyo valor es muy cerca de 90 en las curvas de deshidratación.

a = otra constante que es igual a la mitad de la tensión máxima, a la temperatura considerada.

(1) *Jour. Soc. Phy. Ch. R.* — 43, 186, 201, 3, 1911. — *Bull. Soc. Ch.* — 10, 1574, 5, 1911.

Pero la representación es más exacta con la ecuación siguiente:

$$y - a = b \operatorname{sen} (\sigma - \beta) + c \operatorname{sen} n (\sigma - \beta_1)$$

en el caso de los almidones c es muy pequeño respecto a a .

Dando a c valores grandes y eligiendo convenientemente el valor de β , se obtiene unas curvas muy semejantes a las de Van Bemmelen sobre geles minerales.

H. Freundlich, después de un desarrollo matemático, ha demostrado la identidad entre la fórmula exponencial

$$\frac{x}{m} = \beta c^{1/p}$$

y otra deducida de consideraciones teóricas, basadas sobre una ecuación diferencial de la forma

$$\frac{dy}{dm} = \lambda \cdot \frac{x}{v} \quad (v = \text{volumen de la solución}) \quad (1)$$

cuya interpretación es la siguiente:

“ Si a una solución en *equilibrio de adsorción* se agrega una nueva “ cantidad del adsorbente m (muy pequeña) la cantidad de nuevo ad- “ sorbida dy es proporcional a su concentración $\left(\frac{x}{v}\right)$ en la solución.”

El factor de proporcionalidad λ , puede ser representado por una función empírica de la forma

$$\lambda = a \left(\frac{x + y}{v} \right)^{-1/n}$$

en donde a y n son dos constantes para cada sustancia y dependientes de la temperatura.

Por integración de la ecuación diferencial (1) resulta:

$$\frac{v}{m} \log. \frac{x + y}{x} = a \left(\frac{x + y}{v} \right)^{-\frac{1}{n}}$$

Si desarrollamos en serie esta última ecuación, podemos observar que es idéntica a la fórmula exponencial en los términos de orden superior.

b) — Casos generales en los cuales puede presentarse una adsorción de sustancia disuelta.

En la repartición de una sustancia disuelta entre el cuerpo adsorbente y su solución, pueden presentarse varios casos:

1.º Cuando se forma un gel en una solución (L) por adición de una tercera sustancia cristalóide C disuelta, el gel adsorbe una cierta cantidad de la solución hasta que el equilibrio se establezca.

2.º Cuando un hidrogel puro es mezclado con una solución acuosa de C (cristaloide) o un alcoholgel con una solución alcohólica de C, la sustancia C será adsorbida por el gel hasta establecimiento del equilibrio.

3.º Cuando se deseca un gel y es puesto en contacto con la sustancia C en solución. El gel adsorberá una mayor o menor cantidad de la solución según su grado de reversibilidad y además C se difundirá desde la solución hacia el gel hasta que se haya producido el equilibrio.

4.º Cuando el cuerpo adsorbente es una sustancia seca, o sustancia porosa como caolín, carbón, etc., el fenómeno que se produce es análogo al del caso anterior.

En estas adsorciones, el cuerpo adsorbente puede llegar a tener una mayor, igual o menor cantidad de C que en líquido.

Queda todavía por dilucidar, lo que se debe entender por contenido o concentración de un coloide. Anteriormente no se determinaba ni se consideraba el líquido presente en P (cuerpo adsorbente) o en L₁ (coloide), pues si se quiere medir el poder de adsorción tomando en cuenta el agua como agua de solución y se compara su contenido C'' (cantidad adsorbida por el gel) con C' (contenido del líquido o solución), es dudoso, si toda la cantidad del líquido adsorbida en P puede ser considerada como agua de solución.

Van Bemmelen, en sus trabajos sobre adsorción de HCl y KCl por el ácido metaestánnico ha querido dilucidar este punto, llegando a la conclusión: de que no podemos apreciar lo que sucede en los mínimos espacios de tejido, pues no sabemos si una parte del líquido pasa al estado de solución sólida o si es simplemente adsorbido, cuando el gel contiene todavía adsorbida algunas moléculas del líquido después de su deshidratación y rehidratación. Queda por consiguiente a determinar, la cantidad de agua de solución o en general la de P (cuerpo adsorbente).

c) — Casos que pueden presentarse teniendo en cuenta la cantidad adsorbida.

En el estudio de estas adsorciones pueden presentarse diferentes casos, según que C'' (concentración de la solución o cantidad adsorbida) sea mayor, igual o menor que C' (concentración de la solución restante o cantidad no adsorbida).

1.º caso — $C'' > C'$

Se produce:

1.º Cuando la concentración primitiva de la solución L ha disminuido después de la adsorción y que el cuerpo adsorbente P no contiene líquido alguno, como sucede con el carbón, caolín desecado, etc. Por lo tanto, el líquido adsorbido en P debe ser más rico del cuerpo C (cuerpo

adsorbible que constituye la solución L.) que en L (solución restante).

2.º Cuando el cuerpo P contiene líquido adsorbido (geles) y que las experiencias dan que $C'' > C'$ — aunque se calcule el líquido contenido en P como líquido de solución.

En este caso, la fuerza de adsorción ejercida por P sobre C es mayor que la fuerza de solución de L sobre C; manifestándose desde luego, el poder específico de adsorción.

Ejemplos sobre el presente caso, se han observado en número relativamente grande, así la adsorción de Br, I, ácidos orgánicos, materias colorantes en diferentes medios de solución por el carbón, caolín, espuma de mar, sílice, etc., no solamente por sustancias porosas sino también por geles como los de SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 y por diversos tejidos.

En párrafo a parte, expondré un resumen de dichos trabajos con las conclusiones a que han llegado diferentes autores que se han ocupado de los fenómenos de adsorción.

2.º caso — $C'' = C'$

En este caso la fuerza de adsorción de P sobre C no es mayor que la fuerza de disolución de L.

Dentro de ciertos límites de la concentración la adsorción de C en P, es proporcional a la concentración de L porque el líquido con su sal disuelta es adsorbido por P, cuando este está desecado o cuando P contiene desde ya líquido (C), el cual se reparte uniformemente entre ambos.

Como ejemplo, tenemos en este caso, la adsorción de ácidos y sales alcalinas por el hidrogel de SiO_2 , pero siempre quedamos en la duda, que cantidad de líquido coloidal debemos considerar como agua de solución.

Lagergren hizo notar, que C'' es algo mayor de lo que puede llegar a ser C' , sin que por esto la atracción específica de P sobre C sea la causa, es decir, cuando la solubilidad de C en el líquido adsorbido aumenta, a consecuencia de la inmensa presión de adsorción — es el caso para sales que se contraen con la presión.

Si resulta que $C'' = C'$ no nos demuestra todavía que P no tenga fuerza de adsorción para C (estando en solución), pues C'' puede ser mayor que C' para otro líquido de solución.

3.º caso — $C'' < C'$

Lagergren fué el primero que observó en el tratamiento del carbón, caolín, por soluciones acuosas de NaCl , Na_2SO_4 , KCl , NH_4Cl , la concentración de estas soluciones había aumentado, y por consiguiente en la capa de agua adsorbida debía haber disminuído. Lagergren explica esta *adsorción negativa*, admitiendo la existencia de una inmensa pre-

sión en la capa adsorbida. ⁽¹⁾ y ⁽²⁾ Pues, si ponemos un cuerpo sólido e insoluble en contacto con agua, y añadimos a esta un cuerpo soluble, este se disolverá en el agua y también será adsorbido por el cuerpo sólido. Su solubilidad en la capa de agua adsorbida podrá ser más grande o más pequeña que en el agua exterior, es decir, que será mayor cuando la solubilidad aumenta con la presión y menor en el caso contrario, lo que equivale a una concentración o disolución en la capa delgada de agua adsorbida o respectivamente, a una adsorción positiva o negativa, siendo este último caso el presente.

Soluciones salinas que son débilmente adsorbidas por sustancias porosas, por coloides, etc., pueden provocar aparentemente por la influencia de la presión de adsorción o atracción superficial sobre la solubilidad, una adsorción positiva pequeña o negativa, la cual no es una adsorción verdadera, porque esta debe ser la consecuencia de una atracción específica del cuerpo adsorbente P sobre la sustancia disuelta C.

En la adsorción de sustancias en soluciones (C) por sustancias porosas (carbón, etc.) se puede aceptar que la concentración del líquido adsorbido C es diferente en cada una de las capas que rodean a cada gránulo de la sustancia porosa (en cuyas capas o envolturas se supone repartido todo el líquido adsorbido).

En el caso que la atracción del cuerpo adsorbente P sobre el cuerpo disuelto C es mayor que la del disolvente L sobre C, la última envoltura exterior debe tener una concentración muy próxima a la de la solución en equilibrio (L_2) y las envolturas subsiguientes, es decir, hacia el interior, deben poseer una concentración creciente, de tal modo que la influencia de la presión de adsorción no es la que produce el cambio o alteración en la solubilidad, sino que la envoltura límite del lado del adsorbente P, donde la presión de adsorción es la mayor, no es la más concentrada.

Si consideramos la adsorción por un coloide, la explicación de dicha adsorción resulta aún más complicada. Lo expuesto anteriormente, sirve solamente para darnos una explicación sobre el líquido encerrado en las células del tejido, no así para el líquido que forma con el coloide las paredes del tejido, porque pueden ser tan pequeñas las dimensiones de los espacios (en los cuales el líquido es adsorbido) que no podemos por lo tanto definir si estamos en presencia de una solución sólida o en una transición o pasaje a esta.

E. Hägglund y H. Euler ⁽³⁾ han puesto en duda la existencia de la adsorción negativa estudiada por S. Lagergren; repitieron los mismos

(1) Van Bemmelen. — *Die Absorption*, pág. 409.

(2) Según Lagergren, para una solución de NaCl tiene lugar, primeramente, por una elevación de presión una contracción; pero si la presión alcanza a 900 atm. se presenta una expansión. Para NH_4Cl la adsorción negativa empieza ya a 500 atm. y para el Na_2SO_4 recién a 3000 atm.

(3) *Zeit. f. Chem. u. Ind. Koll.* — VII, 1, 21, 1910.

ensayos teniendo la precaución de cerrar a la lámpara los tubos en los que colocaron las soluciones salinas y los cuerpos adsorbentes (caolín y carbón).

Obtuvieron resultados contradictorios a los de S. Lagergren, pues encontraron adsorción positiva y no negativa (adsorción muy débil, solamente algunos miligramos).

Exponen además, que no es necesario por esta causa, oponer una contradicción a la teoría de Lagergren y tampoco aceptar que las sales en solución cambian su tensión superficial cuando se encuentran en contacto con cuerpos sólidos, es decir, que una misma solución tendría dos tensiones superficiales según que la consideráramos en contacto con el aire o con la sustancia sólida.

Si estos dos últimos experimentadores no pudieron comprobar la producción de una adsorción negativa, no significa por esto que no pueda tener lugar, pues R. O. Herzog ⁽¹⁾ ha estudiado un caso de adsorción negativa, haciendo adsorber soluciones de azúcar y de albúmina por la piel simple y cromada.

Admite la existencia o la posible formación de una membrana semi-permeable que permitiría el pasaje del disolvente y no de la sustancia disuelta, produciendo de este modo una adsorción negativa. Generaliza esta hipótesis a la adsorción de soluciones de sustancias cristaloides.

d) — Calor desarrollado en la adsorción.

L. Vignon ⁽²⁾ fué el primero que constató el desarrollo de calor en la adsorción de soluciones, al estudiar la adsorción de ácidos y bases por la seda, lana y algodón; en este último, el calor desarrollado es más débil que en las dos primeras sustancias.

Th. Körner ⁽³⁾ confirma la existencia de este desarrollo de calor, en la adsorción de ácido tánico por la piel. El calor de adsorción es igual a la diferencia entre el calor desarrollado al poner en contacto el cuerpo adsorbente con el disolvente puro (*Benetzungswärme* = calor de imbibición o impregnación) y el que se produce cuando se reemplaza el disolvente por la solución.

El calor desarrollado, con el disolvente, no es otra cosa que el calor de adsorción de su vapor saturado.

(1) *Zeit. f. Chem. u. Ind. Koll.* — VIII, 4, 209, 1910.

(2) *Comp. Rend.* — (110), 289, 909, 1890.

(3) Th. Körner. — *Zehnter Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen* (1899), pág. 37.

B — Casos particulares.

a) — Introducción.

En el estudio de la adsorción de soluciones es necesario hacer resaltar la diferencia existente entre las soluciones verdaderas y las falsas soluciones (coloidales), pues en la adsorción se producen fenómenos de caracteres muy diferentes, según la clase de solución empleada.

Se entiende por *soluciones verdaderas*, aquellas que son homogéneas, que demuestran una energía de unión entre el disolvente y el cuerpo disuelto, que produce las anomalías observadas en las propiedades coligativas.

Como ejemplo de estas soluciones, podemos citar las de los ácidos y bases fuertes inorgánicos, cloruros, nitratos, sulfatos alcalinos y alcalinoterreos, sales de zinc, cadmio, manganeso, cobalto, níquel, etc. Por el contrario, las soluciones acuosas de cloruros de aluminio, de cobre y hierro, que son en parte hidrolizadas y que han sufrido el principio de la transformación de un sol, adquieren propiedades muy diferentes, constituyendo con los verdaderos coloides las llamadas *soluciones coloidales*, que se caracterizan por ser no homogéneas, y por ser constituídas por suspensiones en un líquido, de gránulos o partículas ultramicroscópicas.

Una misma sustancia puede disolverse en un disolvente formando una solución homogénea y en otro una falsa solución. Como ejemplos podemos tomar los siguientes: la fuchsina disuelta en alcohol, el ácido tánico en ácido acético y el rojo congo en álcalis se disuelven homogéneamente, pero si se disuelven en agua forman soluciones coloidales. ⁽¹⁾

Por la diferencia existente entre las soluciones verdaderas y las falsas soluciones he creído necesario constituir dos párrafos sobre la adsorción de soluciones según la naturaleza de éstas. Además he agregado un tercero para materias colorantes, las razones de la constitución de este párrafo las expongo más adelante.

b) — Adsorción de sustancias al estado de sol.

La mayoría de los coloides, como también las sales hidrolizadas que están al estado de sol, son adsorbidas casi totalmente por sustancias porosas como carbón vegetal, animal, etc., por ejemplo, el hidrosol de As_2S_3 recientemente preparado, por acción del SH_2 sobre el As_2O_3 , H_2O , es retenido totalmente por el carbón animal.

(1) En el capítulo III de la parte 2.^a expondré ciertas conclusiones al respecto.

Sobre el mismo fenómeno descansa la clarificación de líquidos opalescentes, turbios, coloreados por materias colorantes al estado de sol, por formación de un gel producido en el líquido mismo y por adsorción simultánea del sol por el gel formado.

Así, como dos líquidos ejercen fuerzas moleculares atrayentes el uno sobre el otro, dos coloides producen análogas fuerzas entre sí, o entre una sustancia sólida porosa y un coloide al estado de sol.

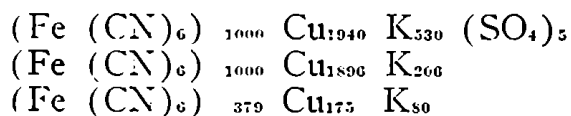
En general, esta atracción es fuerte, de modo que casi todo es absorbido o adsorbido y no tiene lugar separación alguna. Sin embargo, los medios de solución pueden sacar de nuevo el coloide absorbido o adsorbido por el cuerpo poroso o gel, siempre que sean capaces de hacerlo pasar al estado de solución verdadera.

En este capítulo, podemos agrupar aquellos procesos de coloración en los cuales los tejidos orgánicos son tratados por materias colorantes al estado de sol (aunque sea en el primer período). Así, el teñido de seda y lana con fuchsina y rojo congo, en solución acuosa; igualmente, la piel adsorbe ácido tánico, que está al estado de sol, suprimiendo de este modo su permeabilidad y su poder de adsorción para el agua.

La preparación de coloides por vía química, que consiste en la formación lenta del cuerpo al estado coloidal contiene siempre impurezas provenientes de la reacción química.

Si se quiere tener un coloide puro, es decir, tener gránulos de una composición química bien determinada suspendidos en agua, es necesario eliminar esas impurezas, lo que se hace, ya sea por evaporación (SH_2) (en el caso de la preparación de sulfuros coloidales) o por diálisis prolongada. Pero si se estudia la composición del producto obtenido después de purificación, se encuentra que su purificación no ha sido completa.

Jordis ha demostrado que si se dializa SiO_2 obtenido por reacción química entre un silicato y ácido clorhídrico, contiene siempre de los dos reactivos (Na y Cl), aunque la diálisis haya durado mucho tiempo. Igual fenómeno acontece en la preparación del ferrocianuro de cobre coloidal. Los gránulos coloidales contienen siempre impurezas y la cantidad de éstas es siempre variable, como puede verse de tres fórmulas encontradas por J. Duclaux para el ferrocianuro de cobre coloidal en tres preparaciones diferentes.



En la preparación de sulfuro de selenio amorfo por precipitación del selenio del SeO_4H_2 por SH_2 , resulta un complejo de S y Se en proporciones variables, no correspondiendo a ningún compuesto químico de composición definida.

Lo mismo sucede en la formación de sulfuro de telurio, de oro, de

iodo, de antimonio (Sb_2S_3 , Sb_2S_5), etc. Además Fe_2O_3 con FeO ; PbO_2 con PbO , MnO_2 con MnO y otros coloides óxidos, forman complejos amorfos coloidales, combinaciones de adsorción, que no poseen el caracter de combinación química y no corresponden a ninguna fórmula definida. (No siguen la ley de las proporciones definidas).

Por consiguiente, se deduce que la naturaleza de esos gránulos, ya sea con caracter amorfo o coloidal, constituyen unas combinaciones especiales cuya composición es muy variable, y que de las cuales hasta el presente no se han podido deducir conclusiones generales ni leyes.

Lo que hay en efecto, es una unión (semicombinación o pseudocombinación) entre cada gránulo y su líquido intergranular, constituyendo las así llamadas *combinaciones de adsorción*.

c) — Adsorción de sustancias disueltas al estado de solución verdadera.

a) SOLUCIONES DE UNA SUSTANCIA

1.º *Por geles y precipitados al formarse*

Cuando un hidrosol (por ejemplo de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 , Sb_2S_3 etc.) pasa al estado de hidrogel por la acción de un ácido, base o sal disuelta en agua, se presenta en él, una adsorción de la sustancia precipitante o coagulante.

H. Schulze ⁽¹⁾, S. E. Linder y H. Picton, fueron los primeros que hicieron las investigaciones sobre adsorción de sales, ácidos, etc., por el hidrogel de As_2S_3 , al formarse por precipitación de una solución de arsénico por el ácido sulfhídrico.

En la coagulación de hidrogeles se ha podido establecer ciertas reglas concernientes al mayor o menor poder coagulante de las sustancias que provocan el fenómeno de gelatinización (gel). Así, las sales de elementos trivalentes (de ácidos fuertes), como de hierro, aluminio, cromo, tienen el más fuerte poder de coagulación (concentración límite, 1-50-000).

Siguen a estas, las sales de elementos bivalentes (Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Cu), no se nota entre ellas ninguna diferencia apreciable sobre su poder de coagulación. A continuación, vienen los ácidos inorgánicos fuertes y luego las sales de elementos monovalentes.

Los ácidos orgánicos débiles, como ácido tártrico, ácido succínico, ácido acético y los inorgánicos CO_2 , BO_3 H_3 no tienen ningun efecto sobre la coagulación de los hidrosoles.

En general, se puede admitir que los electrolitos actúan con mayor o menor fuerza y los no electrolitos se presentan como inactivos. La influencia del peso del átomo, del grado de ionización o de hidroliza-

(1) *Journ. Prakt. Chem.* — 24, 442, 1882.

ción del electrolito y de la cantidad adsorbida, son factores cuya acción no ha sido todavía determinada.

Van Bemmelen ⁽¹⁾ y W. Crum ⁽²⁾ han observado que la pequeña cantidad de ácido, base o sal que es suficiente para provocar el fenómeno de coagulación, es adsorbida totalmente por el gel al formarse.

G. Lockermann y M. Paucke ⁽³⁾ han observado que albúmina de huevo y suero de sangre, al coagularse, adsorben arsénico de una solución arsenical.

El $\text{Al}(\text{OH})_3$ al ser precipitado por NH_3 , adsorbe As de una solución acuosa. La adsorción es mayor en caliente que en frío. Igualmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbe As en iguales condiciones de precipitación; la adsorción es favorecida por temperaturas bajas y por un pequeño exceso de NH_3 y disminuye usando NaOH y KOH como precipitantes.

Han establecido que para la adsorción de As por $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el valor del exponente $1/p$ es de 0,6 y el coeficiente β adquiere valores diferentes según la temperatura. Así a $6^\circ = 62$; a $25^\circ = 80$ y a $80^\circ = 120$.

Morawitz ⁽⁴⁾, al estudiar la adsorción y precipitación de coloides, llega a establecer:

1.º Que las sales de hierro, cromo, níquel, etc., son más fuertemente adsorbidas que las de sodio, potasio, litio, etc.

2.º Que el poder de adsorción depende del catión del anión y del grado de disociación.

3.º De todas las sales inorgánicas, las más fuertemente adsorbidas son las que pertenecen al grupo de los metales nobles (oro, plata, platino, etc.)

4.º La adsorción del sublimado (HgCl_2) es treinta veces mayor que la del ZnCl_2 .

2.º *Por geles y precipitados ya formados.*

Cuando entre dos combinaciones químicas se produce un precipitado (gel o amorfo), la combinación restante es adsorbida en mayor o menor grado.

Estas sustancias adsorbidas, pueden cambiar totalmente las propiedades de las sustancias coloidales, de tal modo, a transformarlas de gel en sol.

Así, el ácido metaestánnico, al ser separado de una solución en presencia de hierro, arrastra $(\text{NO}_3)_2\text{Fe}$ y posee la propiedad de transformarse en hidrosol por tratamiento ulterior con agua. ⁽⁵⁾

Otro ejemplo, ha sido observado por Linder y Pícton en los hidrogeles precipitados por SH_2 (de Cu, Hg, As, Cd) que no sólo tienen

(1) Van Bemmelen. — Sales de K que transforman un sol de ácido metaestánnico en gel.

(2) W. Crum. — *A. chim. Phys.*, 89, 156, 1854.

(3) *Zeit. f. Chem. u. Ind. Koll.* — VIII, 6, 273, 1910.

(4) *Kolloid-Chemie-Reihefte-I-Ostwald.* — 329 (8 y 9) 1909-10.

(5) F. H. van Leent. — *Rec. tras. chim. Pays Bas.* — 17, 86 (98).

adsorbida una cierta cantidad de SH_2 y de la solución de origen, sino también adquieren la propiedad de transformarse bajo ciertas condiciones en hidrosol.

Faltan estudios sobre la adsorción de geles puros y reversibles. Solo se han hecho ensayos sobre geles parcialmente reversibles que adsorben una cantidad limitada del líquido en el cual se habían formado.

Sobre este último punto, Van Bemmelen ha determinado la adsorción de ácidos (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) y de sus sales potásicas por hidrogeles de SiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

E. Ebler ⁽¹⁾ ha podido confirmar que el SiO_2 coloidal posee un poder de adsorción muy grande para sales de radio, plomo-radio (Rd, D, E, F,) para emanaciones de radio y para sales de uranio (X).

Ultimamente A. Lottermoser y A. Rothe ⁽²⁾ han notado una adsorción anómala como la denominan ellos, análoga a la observada por Biltz ⁽³⁾. Los primeros estudiaron la adsorción de IK por IAg (a 25°), llevados los datos sobre un sistema de ejes ortogonales, obtuvieron una curva que presentaba un fuerte ascenso hasta alcanzar un máximo y luego un descenso, es decir, que hasta una cierta concentración la cantidad adsorbida iba aumentando hasta alcanzar un máximo para luego disminuir.

Han observado idénticos resultados en la adsorción de aglutinina por bacterias, pero la curva llega hasta O.

Además han notado que los granos del IAg aumentaban de volumen, por consiguiente, disminuye su superficie límite (adsorbente) y que el IAg presenta un aspecto cristalino y más compacto que el empleado.

3.º *Por sustancias porosas y otras sustancias.*

En los últimos diez años se han hecho innumerables trabajos sobre la adsorción de sustancias disueltas por cuerpos porosos y en general por cuerpos sólidos.

Kroecker ⁽⁴⁾ y Schmidt ⁽⁵⁾ han publicado una serie de ensayos sobre la adsorción de iodo, bromo, ácido acético, ácido clorhídrico, sulfúrico, potasa, soda cáustica, ioduro y bromuro de potasio, en soluciones acuosas, alcohólicas y acéticas por carbón.

S. Lagergren ⁽⁶⁾ hizo algunos ensayos sobre la adsorción de ácido oxálico, succínico, algunas sales alcalinas y alcalino terreas por carbón animal, caolín y algunos compuestos de vidrio.

(1) *Zeit. f. Ch. u. Ind. der Koll.* — IX. 158. 1911.

(2) *Zeit. f. Ch. u. Ind. der Koll.* — IX. 135. 1912.

(3) *Zeit. f. Ch. u. Ind. der Koll.* — VII. 3, 113. 1911.

(4) *Disertación*, 1892. sobre la adsorción de sustancias disueltas por el carbón.

(5) *Zeit. Phys. Chem.* — 15. 56. 1895.

(6) *Die Absorption.* — Van Bemmelen, 423.

S. J. Levites ⁽¹⁾ ha confirmado experimentalmente que el exponente $\frac{1}{n}$ de la fórmula experimental de Freundlich puede tomar el valor de 1 en la adsorción de soluciones salinas por gelatina.

Pero, en la adsorción de urea, bicromato potásico, alumbre de cromo, carbón de huesos, piel en polvo y albúmina de huevo, toma el valor de $\frac{1}{2}$ para soluciones concentradas y valores variables para soluciones diluídas, pero nunca el valor de $\frac{1}{2}$.

En la adsorción de ácidos por lana, Georgievicz ⁽²⁾ ha demostrado que el fenómeno no es tan simple como se piensa, pues la velocidad con que se llega al estado de equilibrio depende no solo de las sustancias en presencia, sino también de su concentración.

Así, con 5 gr. de lana y una solución de 0,50 de HCl en 250 cm³ se necesita $\frac{1}{4}$ de hora para obtener el equilibrio, y con una de 0,25 en 250 es necesario hora y media.

Además, es conocido que con soluciones diluídas se constatan anomalías y que solo con soluciones relativamente concentradas se tiene la relación

$$\frac{V \overline{C_1}}{C_2} = K.$$

Cuanto mayor es la dilución, el exponente x se acerca más a la unidad y se tiene transformada la relación anterior en la siguiente:

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

que expresa el principio de Berthelot-Jungfleisch.

Ha encontrado que con soluciones de concentración 0,025/250, los ácidos clorhídrico y sulfúrico son simplemente disueltos por la lana y que para concentraciones mayores tiene lugar el fenómeno de adsorción.

Georgievicz ha comprobado experimentalmente que la adsorción o fijación de ácidos por lana, es un fenómeno doble. En solución diluída, la fijación es una simple disolución y en solución concentrada al principio, tiene lugar una disolución y luego adsorción.

Stepanov ⁽³⁾ y Vignon ⁽⁴⁾ han confirmado que la lana retiene una mayor cantidad de ácido cuando la solución es diluída que cuando es concentrada.

La adsorción depende también de la constitución de los ácidos; así, es mayor para los ácidos de la serie aromática que para los ácidos de la serie alifática. Los ácidos minerales ocupan una posición intermedia. ⁽⁵⁾

(1) *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — IX — (I) — 1.

(2) *Mon. f. Ch.* — t. 32, 1075, 1087, 1911.

(3) *Rev. Mat. Col.* — 246, 1906.

(4) *C. R.* — t. 143, 550.

(5) *Bull. Soc. Ch.* — t. 18, 227.

Igualmente Georgievicz ⁽¹⁾ ha confirmado los resultados anteriores y ha establecido que no hay proporcionalidad entre la fuerza del ácido y el grado según el cual es absorbido.

Los ensayos de A. V. Rakowsky ⁽²⁾ sobre la adsorción de sustancias disueltas en agua por almidón, dieron los siguientes resultados:

- 1.º El almidón en medio acuoso absorbe poco los ácidos y sales minerales y orgánicas; adsorbe fácilmente amoníaco en solución.
- 2.º En la adsorción de sales disueltas se manifiesta el carácter químico del fenómeno.
- 3.º El exponente $1/n$ de la fórmula de Freundlich, oscila entre límites muy estrechos para la adsorción de Li, Na, Ba(OH)₂. Pero el valor de la constante es diferente para el grupo de los hidratos alcalinos, del de los alcalino-terreos.
- 4.º La velocidad de adsorción del almidón en medio acuoso es muy grande en los primeros minutos y segundos, no así en alcohol.

En una consideración posterior sobre los resultados obtenidos en la adsorción de soluciones de álcalis por diferentes clases de almidones, el mismo autor admite: ⁽³⁾ que por acción de las bases sobre el almidón se forman combinaciones químicas análogas a los alcoholatos y sacaratos, las representa por el siguiente símbolo: Am.M y al almidón por Am.H.

Como el almidón adsorbe simultáneamente bases alcalinas y agua, se puede suponer que en la fase sólida se produzca la reacción reversible siguiente: $\text{Am.H} + \text{M.OH} \rightleftharpoons \text{AmH} + \text{H}_2\text{O}$, la que a su vez sería regida por la ecuación

$$\frac{x}{(N - x)(a - x)} = K_n = \text{Constante},$$

en la cual: a = concentración inicial de la base en equivalentes; N = número de equivalentes de almidón empleados; $N - x$ = equivalentes de Am.H formados en el equilibrio; $a - x$ = cantidad restante de la base y n = número de $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ que entran en la molécula de AmH, siendo el equivalente del almidón = $162,08 n$. Además, estos valores están en relación con los anteriores, calculados por la fórmula exponencial $C_2 = \beta C_1^{1/p}$.

$$a = 100 c_0; a - x = 100 C_1; N = \frac{1000 m}{162,08 n}; x = m c_2$$

Aplicando la ecuación de hidrólisis ha encontrado para la adsorción de almidón de papa y las bases Li, K y Na (OH) valores constantes de K_3 y para los almidones de grano fino, los valores obtenidos para K_3 son menos constantes, mientras que para K_4 son bastante

(1) *Mon. f. Ch.* — t. 32, 655, 657, 1911.

(2) *Bull. Soc. Ch.* — XI-XII, 23, 1411, 1912 y *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — XI, 2, 1912.

(3) *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — XII, 4, 177, 1913.

concordantes. Respecto, a las experiencias hechas con Ba, Sr, Ca (OH)₂ los datos obtenidos no son muy precisos.

Los ensayos hechos por este autor, para aplicar las leyes de la hidrólisis ⁽¹⁾ a los fenómenos de adsorción, pueden fracasar, en el caso que se produzca una sustancia de fácil disociación hidrolítica; solamente podrán tener aplicación cuando toda la masa de la sustancia sólida participa de la reacción y que no se produzcan otros fenómenos que puedan influir sobre la hidrólisis.

Wiegner y Burmeister ⁽²⁾ han confirmado que la lactosa y la sacarosa son adsorbidas con igual fuerza por carbón de sangre, y que el carbón adsorbe lactosa de la leche, pero esta adsorción es más débil que en solución acuosa pura.

En la adsorción de soluciones acuosas puras (ClNa, ClK) por el carbón, H. Lachs y L. Michaelis ⁽³⁾ han demostrado que el valor del exponente ¹/_v es de 0,5 y que sales neutras como NaCl, KCl son adsorbidas de igual modo en solución acuosa pura como en solución acuosa mezclada con acetona o con alcohol amílico o con fenol, y recíprocamente la adsorción de estos últimos no es influenciada en solución acuosa por la presencia de sales neutras.

La adición de bases y de sustancias con reacción alcalina suprimen o anulan la adsorción de los aniones de las sales neutras, mientras que los ácidos la aumentan fuertemente.

Han llegado a otras conclusiones, respecto a la carga eléctrica del cuerpo adsorbente. Así, cuanto más fuerte es la carga positiva del carbón tanto mayor es la adsorción de aniones de las sales neutras. Si la carga disminuyera o se transformara en carga negativa el carbón pierde su poder de adsorción sin que tenga lugar una adsorción negativa.

Han encontrado que la adsorción de (Cl) negativo, es suprimida por (OH) y favorecida por (H) y que en solución neutra de ClK donde al lado de (Cl) y (K) existen (H) y (OH), la concentración de (OH) no es suficientemente grande para provocar la adsorción de (K) y para suprimir la de (Cl). Llegan a admitir que la adsorción de sales neutras o más bien de sus iones por el carbón es un proceso eléctrico que no debe compararse con la adsorción de las llamadas *sustancias activas de superficie*.

W. A. R. Wilks y Fenton ⁽⁴⁾ han estudiado la adsorción de halógenos por la cal apagada seca, llegando a las siguientes conclusiones:

1.º La cal apagada y seca adsorbe bromo de una solución en tetra-

(1) Reychler aplicó con anterioridad la igualdad de la hidrólisis a los fenómenos de adsorción de ácido arsénico por el hidrogel de Fe₂O₃. Igualmente Fouard en la adsorción (?) de álcalis por el almidón soluble.

(2) *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — VIII, 3, 126.

(3) *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — IX, 5, 27.

(4) *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — XI, 1, 1912.

cloruro de carbono hasta alcanzar el máximo de saturación; en muchos casos han tenido una superadsorción.

2.º La concentración del bromo en la solución antes y después de la adsorción está ligada por la ecuación

$$\frac{C_1}{C_1^0} = K$$

3.º La cantidad de bromo adsorbida depende del grado de sequedad de la cal.

4.º Resultados semejantes fueron obtenidos con el yodo, no así con el cloro, pues se comporta muy diferente y los resultados señalan más bien, la producción de una combinación química.

5.º En igual cantidad de cal, la relación molecular del yodo con la cal, en el máximo de adsorción, es menor que la correspondiente para el bromo.

6.º El estado de sequedad de la cal, tiene mayor influencia para la adsorción de bromo y yodo que para la del cloro.

A. Ritzel ⁽¹⁾ ha estudiado como se reparten las sales de U(X) entre el carbón y diversas soluciones. Ha podido constatar que la adsorción de $(\text{NO}_3)_2\text{U}$ por el carbón, es muy rápida al principio y luego disminuye hasta alcanzar el equilibrio, el cual se establece, recién a los diez días. Según las experiencias, parece que al principio tiene lugar una adsorción y luego difusión en la masa del carbono.

El equilibrio se caracteriza por el valor constante de la relación de la concentración en el carbón y la de la solución. Esta relación depende de la concentración de la sal de uranio y también de la muestra del nitrato empleado. Se ha podido verificar que muestras frescas contienen elementos radioactivos que influyen en el poder de adsorción.

Soluciones salinas y éter no adsorben sales de uranio (X).

Pasemos a estudiar los fenómenos que se producen en la fijación de materias fertilizantes por las tierras arables.

En el poder de fijación de sustancias diversas por la tierra, podemos separar tres fenómenos que se producen más o menos simultáneamente, a saber:

1.º Fenómenos de afinidad capilar, de acción de las superficies y de adsorción.

2.º Fenómenos de absorción atribuidos a la presencia de coloides orgánicos y minerales.

3.º Fenómenos de doble descomposición química.

Los fenómenos de afinidad capilar y de acción de la superficie (ad-

(1) *Zeit. Phys. Ch.* — 67, 724, 10, 1909.

sorción) ⁽¹⁾ son fenómenos puramente físicos que preceden generalmente los fenómenos de absorción y de intercambio químico.

Se caracterizan estos fenómenos por su reversibilidad, pues si colocamos en contacto de tierra arable una solución salina, observamos una adhesión de la sal disuelta sobre la superficie de los granos de la tierra y una disminución de la concentración de la solución; en ciertos casos tiene lugar una simple adhesión, pues con lavajes ulteriores toda la sal pasa en solución y en otros casos suceden a estos procesos físicos, verdaderos intercambios químicos con caracter de fenómenos de adsorción o de combinación química definida.

Los fenómenos de adsorción entre los compuestos fertilizantes y los coloides orgánicos y minerales, desempeñan un papel importante en la fijación de abonos por las tierras.

Way fué el primero que atribuyó a ciertos silicatos (zeolitas) la propiedad del intercambio de las bases entre estos compuestos y las sustancias fertilizantes.

Ulteriores trabajos sobre este intercambio, han confirmado este modo de ver de Way, pues es suficiente considerar la fórmula de constitución de cada uno de estos silicatos (Véase II parte, Cap. I) para observar la existencia de un cierto número de (OH) unidos, ya sea con el aluminio, con el silicio o con otras bases como el Ca, que comprueban la propiedad de estos minerales de fijar compuestos ácidos o básicos que toman el lugar de esos oxhidrilos, según el caracter de estos.

La acción de masa interviene para regularizar la intensidad de ese desplazamiento entre la base de las zeolitas y la de la sal fertilizante; este intercambio podrá ser casi total, si sucede, como en las experiencias del laboratorio, que el equilibrio es desplazado, cuando se agrega nuevas cantidades de la solución salina; en este caso, el desplazamiento tiene lugar en cantidades equivalentes, como si estuviéramos en presencia de una doble descomposición química. En la práctica, el intercambio no es total, pues la masa química de esas soluciones salinas es más pequeña que la masa de los silicatos coloidales contenidos en casi todas las tierras, por consiguiente el desplazamiento de estas bases es parcial. (Resultados de experiencias de Eichhorn, Peters, Rumpler).

Pillitz ha deducido de sus experiencias sobre este desplazamiento de bases, que cada tierra tiene un *punto de saturación definido*, para la adsorción de ácidos y de bases.

Kellner ha confirmado las conclusiones de Pillitz y agrega que el poder de adsorción de la tierra depende de la cantidad de sustancias húmicas y de los compuestos zeolíticos que contenga y además del tamaño de la superficie que pueden ofrecer estos compuestos en su estado coloidal.

(1) Los químicos agrícolas emplean los términos de adsorción y absorción, en un sentido del todo contrario a las definiciones dadas por V. Henri, lo que este autor define como reversible, los químicos agrícolas lo consideran como irreversible. Para no entrar en contradicción con estos últimos, conservo el significado dado por ellos.

En confirmación a las conclusiones anteriores, citaré los trabajos de Van Bemmelen ⁽¹⁾ sobre el papel que desempeñan los hidrogeles de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , etc., en la formación de las combinaciones de adsorción y la presencia de sustancias húmicas; luego pasaré a resumir las conclusiones de Aberson sobre el poder de adsorción de soluciones salinas por la tierra arable y por último los trabajos de F. Bade sobre el poder de adsorción e intercambio químico entre soluciones salinas y la tierra pampeana. (Loess).

Los hidrogeles, especialmente el de SiO_2 , son capaces de absorber álcalis y tierras alcalinas sin que se produzca combinación química.

Van Bemmelen ha demostrado que el hidrogel de SiO_2 puesto en contacto con una solución de carbonato potásico toma una parte del potasio de esa sal y el resto queda en solución al estado de bicarbonato. Si en lugar de un carbonato colocamos fosfato disódico, el hidrogel absorbe una parte del sodio, dejando la otra parte al estado de fosfato monosódico. Cuando se coloca una mezcla de carbonato de calcio y de cloruro de potasio en presencia de un hidrogel silícico, se puede suponer que una parte de la cal es tomada por el hidrogel, con formación de bicarbonato cálcico, la que a su vez reaccionaría sobre el cloruro de potasio, dando lugar a una doble descomposición de las sales; entonces el carbonato de potasio combinaría su potasio con el calcio del hidrogel, con formación de un hidrogel potásico. Por consiguiente, el potasio sería absorbido y quedaría en solución, cloruro y bicarbonato cálcico. Cuando un hidrogel pierde sus propiedades coloidales por la influencia del tiempo o de otros factores, no es capaz de formar nuevas combinaciones de adsorción.

Al lado de estos productos coloidales (silicatos zeolíticos, hidrogeles diversos), se encuentran otras sustancias con carácter coloidal que desempeñan un papel importante en el poder de absorción de las tierras. Estas sustancias son los compuestos húmicos cuya actividad está relacionada a las bases libres o a los carbonatos alcalinos disueltos en el líquido del suelo. Se ha comprobado que estos productos son capaces de descomponer varias sales de ácidos débiles y apropiarse de sus bases. El poder de absorción para esas bases es tanto mayor, cuanto más débiles son los ácidos combinados (CO_2H_2 , PO_4H_3).

J. Aberson ⁽²⁾ confirma las deducciones dadas por Van Bemmelen sobre la adsorción de soluciones salinas por la tierra arable — se expresa del siguiente modo sobre los resultados obtenidos:

1.º La adsorción en la tierra se produce entre los iones absorbidos y los expulsados o eliminados por sustitución.

2.º La adsorción no es un fenómeno químico igual a los regidos por la ley de las masas de Guldberg-Waage.

3.º La adsorción disminuye si se agregan previamente iones que podrían ser expulsados por transformación con otra sal.

(1) *Die Absorption*. — Van Bemmelen, 143.

(2) *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — X, (1), 13, 1912.

4.° La absorción por la tierra está regida por la ecuación exponencial de Freundlich-Ostwald.

5.° Las combinaciones originarias que se encuentran en la tierra son desconocidas — de las cuales son tomados los elementos o iones Ca, Mg, K, Na, etc., que forman las combinaciones de absorción designadas con el nombre de silicatos complejos dobles con agua — probablemente estos compuestos son silicatos de aluminio dobles.

6.° Cuando la concentración final de los iones expulsados es constante, la absorción es proporcional a la masa, es decir, proporcional a las superficies de las sustancias coloidales.

7.° Existe una relación, aunque no tan perfecta, entre la absorción por tierra arable y su higroscopicidad.

8.° Toda elevación de temperatura disminuye su poder de absorción.

Los trabajos del doctor F. Bade, sobre la absorción de soluciones salinas por el loess pampeano, tiene suma importancia por las conclusiones obtenidas para el estudio del suelo y subsuelo de la Provincia de Buenos Aires en relación con la constitución química de las aguas alcalinas.

Los ensayos fueron efectuados con tierra pampeana y con soluciones salinas de determinadas concentraciones (NaCl , KCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , $\text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})_2$, $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$ y MgCl_2 .

Las conclusiones obtenidas fueron las siguientes:

1.° Con solución de KCl , el porcentaje en cloro permaneció constante, no así el de K que disminuyó — siendo reemplazado por Ca y Mg de los silicatos zeolíticos existentes en el loess pampeano.

2.° Con solución de NaCl — obtuvo resultados del todo análogos a los de la sal anterior, solamente que la velocidad de reacción es diferente para cada sal, siendo mayor para la sal primera.

3.° Con solución de Na_2SO_4 ha comprobado que el radical ácido no tiene influencia alguna y que el intercambio entre las bases zeolíticas y el Na , es análogo a los dos casos anteriores. Además, si se compara la cantidad de Na y K reemplazada por Ca y Mg se encuentra que están entre sí, como sus pesos atómicos.

4.° Con solución de MgCl_2 — ha resultado que el Mg es reemplazado por Ca y no por Na y K y ha comprobado que la relación de Ca y Mg en el líquido filtrado es de 2,5:1, igual a la relación encontrada para el KCl .

5.° Con solución de NaCO_3H — comprobó el doctor Bade, que al principio se forma Ca y $\text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})_2$ en la proporción de 2,5:1, pero como su solubilidad es pequeña, se precipitan al estado de carbonatos insolubles con desprendimiento de CO_2 , siendo la cantidad precipitada de Ca , mayor que la de Mg y por consiguiente, debe quedar en el agua mayor cantidad de magnesio soluble.

6.° Con solución de Na_2CO_3 . En este caso desaparece totalmente el Na_2CO_3 y pasa en solución el Ca y Mg al estado de bicarbonato. Para explicar este hecho, se puede admitir que el Na_2CO_3 actuaría sobre el ácido silícico libre y amorfo de la tierra formando silicatos y dando

lugar a un desprendimiento de CO_2 que reaccionaría sobre el CO_3Ca y CO_3Mg formados, disolviéndolos en parte.

7.º Con solución de Ca y $\text{Mg}(\text{CO}_3\text{H})_2$ — con estas soluciones no hay desplazamiento de las bases con Na, ni con K, sino que se puede admitir al principio un intercambio parcial de Ca por Mg y luego Mg por Ca hasta que se encuentren en la proporción de 2,5 de Ca para 1 de Mg.

8.º Relaciona los resultados obtenidos sobre la absorción de soluciones salinas por el loess; con la constitución química de las aguas alcalinas de la Provincia de Buenos Aires. Demuestra con datos numéricos, la importancia que tienen estos fenómenos de absorción con el efecto recíproco de las aguas y el suelo pampeano, y también la influencia de los fenómenos químicos y de capilaridad sobre estos procesos de intercambio.

De los resultados de estos tres últimos investigadores sobre el poder de absorción de la tierra arable, se nota la importancia de los compuestos coloidales minerales u orgánicos en la fijación de las sustancias fertilizantes; interviniendo en primer lugar en este proceso, los silicatos zeolíticos y sustancias húmicas y en segundo lugar los hidrogeles de ácido silícico, alúmina, hierro, etc., cuyo porcentaje es menor que los primeros.

No entraré a dar mayores detalles sobre los fenómenos de orden puramente químico, que entran como factores importantes en el poder absorbente del suelo, pues no es el objeto del presente trabajo, sino que haré notar ciertas reacciones que se producen entre la tierra y las sustancias fertilizantes.

Así, el carbonato de calcio interviene como elemento básico capaz de desplazar NH_4 y parcialmente el K de sus combinaciones con los ácidos sulfúrico y clorhídrico. Neutraliza la acidez libre del ácido fosfórico en el fosfato monocálcico.

El amoníaco y potasio o los carbonatos de esas bases puestos en libertad se unen a las sustancias húmicas y a los silicatos zeolíticos, según lo que ha sido expresado anteriormente.

β) SOLUCIONES DE VARIAS SUSTANCIAS

Cuando varias sustancias en solución son adsorbidas por un cuerpo adsorbente, el que es más fuertemente adsorbible desplaza al menos fuertemente adsorbible. Esta regla se aplica a los compuestos no electrolitos y débiles electrolitos.

De tal modo, que un fuerte electrolito no es desplazado por un no electrolito, queda más o menos adsorbido al lado del primero. Por el contrario, un segundo, electrolito más fuerte, puede desplazar al primero.

La presencia de iones H o de iones OH ejerce una acción bien mar-

cada en la adsorción de sales. Así, si tomamos una solución pura de una sal, ambos iones son adsorbidos en cantidades equivalentes, pero la presencia de iones H favorece la adsorción del anión, quedando el catión en su mayor parte en la solución. Si en lugar de los iones H, tenemos iones OH, la acción de estos produce un efecto contrario. En resumen, el ión H favorece la adsorción de los aniones en detrimento de los cationes y el ión (OH) obra en sentido contrario.

En un último trabajo de Rakowsky ⁽¹⁾ sobre adsorción por almidón de soluciones de varias sales, establece que:

a) Sales de K y Na de ácidos inorgánicos, aumentan el poder de adsorción del almidón para NaOH.

b) Cuanto mayor es la concentración de la solución, tanto mayor es la adsorción.

c) La influencia de las sales de Ba sobre la adsorción de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es completamente análoga a la influencia de las sales de Na y K en NaOH.

d) El amoníaco se comporta de un modo muy diferente. La adición de CNH_3 no cambia en nada su poder de adsorción.

e) En el sistema ($\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na OH}$) ambos álcalis son adsorbidos, pero cuando actúan separadamente la adsorción del primero es mayor que la del segundo.

Es difícil llegar a una conclusión general sobre el estudio de la adsorción de soluciones, ya sea que estén al estado de sol o de solución verdadera.

Las reglas y fórmulas propuestas para ligar la cantidad adsorbida con la cantidad restante y el cuerpo adsorbente, han dado solamente resultados satisfactorios para determinados casos, pero una fórmula general que pueda unir todos los fenómenos estudiados y los a estudiar, no podrá ser establecida, por la dificultad de aislar el fenómeno de adsorción de otros que se producen simultáneamente.

En los casos estudiados, el fenómeno de adsorción no es tan simple como a primera vista nos parece; intervienen fenómenos de origen muy diverso que hacen al proceso de adsorción muy complicado.

Además, los trabajos efectuados sobre adsorción no tienen entre sí relación alguna o si las tienen son pocas las deducciones que pueden extraerse de las observaciones hechas. Es necesario agregar, que tanto el carácter químico del adsorbente, como su estado de división, como también la calidad del disolvente y del cuerpo adsorbente y de su estado de solución, contribuyen a complicar cada vez más el fenómeno de adsorción, por la producción en ciertos casos, ya sea de un fenó-

(1) *Journal de la Société Physico-Chimique Russe.* — XLV, N.º 1, 7, 1913.
Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll. — XII, 3, 128, 1913.

meno químico (en proporciones definidas o indefinidas) de un fenómeno de simple adsorción (que generalmente no falta) o de fenómenos de imbibición, capilaridad y de floculación o precipitación de coloides, en el caso de los soles.

d) — Adsorción de materias colorantes.

A causa de la imposibilidad de establecer con seguridad si una materia colorante se disuelve en un medio de solución formando una solución verdadera o una solución coloidal, he creído formar un párrafo aparte que trate de la adsorción de materias colorantes.

Hasta ahora, han tentado diferentes experimentadores llegar a una clasificación exacta de los colorantes ya sea aplicando el ultramicroscopio y la conductibilidad eléctrica, como Pelet-Jolivet, ya sea otras propiedades físico-químicas referentes al estado coloidal como Roehlmann, Michaelis, Teague, Buxton, Miolati, Freundlich, Neumann, etc. Pero todos ellos han llegado a clasificaciones muy diferentes entre sí, pues ha resultado que colorantes clasificados como coloidales por ciertos autores, son considerados por Pelet-Jolivet como formando soluciones verdaderas o semicoloidales. ⁽¹⁾

Dividiré el estudio de la adsorción de sustancias colorantes en solución en dos partes: la primera tratará de la fijación de materias colorantes por fibras y la segunda por otros cuerpos, ya sea que estén al estado sólido o coloidal (geles).

I.º POR FIBRAS

Chevreul ⁽²⁾ fué el primero que constató el fenómeno de adsorción en la fijación de materias colorantes y que comparó la fijación de compuestos fertilizantes por la tierra con los fenómenos de adsorción.

Igualmente Persoz ⁽³⁾ estudió el fenómeno de adsorción sin profundizarlo mayormente.

Walter Crum ⁽⁴⁾ indica la analogía entre las fibras textiles y el carbón animal.

Estudios hechos por Knecht ⁽⁵⁾ sobre la adsorción de ácido sulfúrico, clorhídrico y potasa cáustica por la lana, hace notar la importancia de la adsorción en los fenómenos de tintura, considerando la adsorción como un fenómeno químico (combinación).

(1) *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.* — XLV, 128.

(2) Notas a la Academia de Ciencias (1835-1864) y curso de química de la tintura.

(3) *Traité de l'impression.* — II, 1846.

(4) W. Crum. — *Verhandlungen Phil. Gesells zu Glasgow* 1843-98.

(5) Knecht. *Chem. Zeitung.* — 12, 1888, págs. 1175. — *Ber. deutsch. Ch. Ges.* — XXI, 1556. XXII, 1120.

L. Vignon ⁽¹⁾ publicó en 1890 un estudio sobre adsorción de tanino por la seda. A continuación de este trabajo aparece una serie de ensayos efectuados por Georgievicz sobre la adsorción de materias colorantes por fibras textiles. Obtuvo resultados muy interesantes, que le ha permitido discutir la teoría química de la tinción con la teoría físico-química, de la cual, es uno de los sostenedores en compañía de Biltz, Freundlich, etc.

Sisley hizo un estudio relacionado a la repartición de las materias colorantes entre dos medios de solución con el objeto de poder aplicar las leyes del coeficiente de repartición (Berthelot, Jungfleisch-Nernst). Llegó a las conclusiones siguientes: que la masa del disolvente desempeña un rol importante en las materias colorantes ácidas extraíbles por los disolventes no miscibles con el agua y que el coeficiente de solubilidad no está en relación con la solubilidad propia del colorante, en los disolventes tomados aisladamente.

Estos resultados se encuentran en contradicción con las leyes del coeficiente de repartición formuladas, como ya lo he citado, por Berthelot-Jungfleisch y Nernst, que dicen: “un cuerpo soluble se reparte siempre entre dos disolventes, según una relación simple” y que “las cantidades disueltas por un mismo volumen de los dos líquidos están en una relación constante, es decir:

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

“ y que cuando el coeficiente de repartición es constante e independiente de la concentración, el peso molecular de la materia disuelta es el mismo en los dos medios”.

Respecto a este último punto, Walker y Appleyard ⁽²⁾ demuestran que en el caso del ácido pícrico y de la seda, el coeficiente de repartición depende de la concentración y que la cantidad adsorbida está ligada por la relación siguiente:

$$\frac{S}{\sqrt{\omega}} = \text{constante},$$

siendo S la concentración del ácido pícrico en la seda, ω su concentración en la solución; lo que nos daría a entender que el peso molecular del ácido pícrico en agua sería 2,7 veces mayor que en la seda. Resultando de estos ensayos, que la fijación o adsorción de materias colorantes por las fibras textiles no está relacionada con las leyes del coeficiente de repartición.

(1) Vignon. — *Comptes rendus Acad. des Sciences*, 1890, 286-299.

(2) *Journal of Chem. Soc.* — 1896, p. 1334.

Georgevicz encuentra otra relación entre el índigo, la seda y el agua, siendo la siguiente:

$$\frac{\sqrt{\omega}}{S} = \text{constante}$$

siendo ω = cantidad de colorante en 100 cm³ antes de la tintura y S = cantidad adsorbida por 100 gr. de seda. Posteriormente, demuestra que el fenómeno de tintura obedece a las leyes de disolución de Van't Hoff, cuando las soluciones son diluídas, es decir:

$$\frac{\sqrt[x]{C}}{C'} = \text{constante,}$$

siendo C y C' las concentraciones del colorante adsorbido y residual respectivamente y x el grado de afinidad.

Zacharias demuestra que la fórmula exponencial de Freundlich, Ostwald y Van Bemmelen es aplicable a los fenómenos de tintura.

W. Biltz ⁽¹⁾ ha colocado geles coloidales y fibras textiles con soluciones colorantes y ha observado que tanto las fibras como los geles adsorben sustancias colorantes.

Colocando en las abscisas de un sistema de ejes ortogonales las concentraciones primitivas y en las ordenadas las cantidades retenidas por las fibras, se obtiene una curva del todo análoga a la obtenida por Van Bemmelen, al estudiar la constitución química de los hidrogeles de ácido silícico, óxido de hierro y de aluminio, etc.

Freundlich ⁽²⁾, Losev ⁽³⁾, Pellet y Grand ⁽⁴⁾ demuestran la analogía existente entre la adsorción de colorantes por las fibras textiles y por el carbón o por otras sustancias minerales.

Georgievicz ⁽⁵⁾ hace notar que tiñendo la lana con soluciones diluídas de colorantes azóicos o con ácido pícrico se tiene la relación

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

es decir, que estamos en presencia de un fenómeno de disolución, teoría sostenida por Witt.

En un trabajo ulterior de W. Biltz ⁽⁶⁾ sobre adsorción de materias colorantes por algodón y por hidrogel de óxido de hierro, ha encon-

(1) *Beiträge zur Kenntniss der Färbervorgänge.* — *Ber. Deutsch. Ch. Gesell.*, 1766-1905.

(2) *Zeit. Phys. Chem.* — 1906-57, pág. 385.

(3) *Zeit. Phys. Chem.* — 1907, pág. 284.

(4) *Revue Mat. Color.* — 1907, pág. 225.

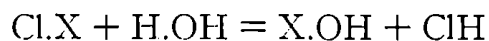
(5) *Mon. f. Ch.* — 32, 1075, 1087, 1911.

(6) *Zeit. f. Ch. u. Ind. Koll.* — VII, 3, 113. empleó los siguientes colorantes: azul noche, azul Victoria B, rojo congo, benzopurpurina, azul Chicago 6 B, azul ácido de alizarina.

trado una adsorción anómala, parecida a la que encontró A. Lottermoser (según he citado, al hablar de la adsorción de soluciones salinas por cuerpos sólidos), es decir, que transcriptos los datos en un sistema de ejes ortogonales, obtiene una curva que sube rápidamente en las primeras concentraciones hasta alcanzar un máximo y luego desciende con aumento siempre creciente de la concentración.

Biltz supone que esta adsorción es causada por una separación hidrolítica de las sustancias colorantes empleadas y por el posible cambio de la superficie del adsorbente.

Esta acción hidrolítica concuerda con las experiencias de Knecht sobre la hidrólisis de las materias colorantes que contienen un radical o ión inorgánico (Cl) y otro orgánico de constitución compleja, como el verde brillante, fuchsina, etc. Es suficiente para demostrar esta hidrólisis, hacer caer una gota de una solución de estos colorantes sobre papel de filtro y observar que alrededor de la gota del colorante se forma una aureola de reacción ácida.



L. Pelet-Jolivet ⁽¹⁾ llega a conclusiones de sumo interés para la adsorción de materias colorantes por las fibras textiles y por ciertos cuerpos de origen mineral:

1.º Los colorantes básicos son susceptibles de ser adsorbidos por el algodón, sílice, almidón, caolín, alúmina, óxido de hierro; además de los ya estudiados, como carbón, lana y seda.

2.º Los colorantes ácidos como el punzó cristalizado, el amarillo naftol S, el ácido pícrico, el carmín de índigo son solamente adsorbidos por la lana, seda y diferentes variedades de carbón animal.

3.º Encuentra aplicable la fórmula exponencial de Van Bemmelen para los casos estudiados y obtiene para $\frac{1}{n}$ valores que oscilan entre 0,11 y 0,32 y para β valores variables para cada sustancia, datos en concordancia con otros encontrados por Freundlich y Losev.

4.º Toda elevación de temperatura, aumenta la adsorción, en contradicción a lo que decía Freundlich, que la temperatura tenía poca influencia en la adsorción.

5.º Estudiando la acción de ácidos, gases y sales en la tintura, llega a resultados del todo concordantes con las reglas de electrización por contacto enunciadas por F. Perrin al estudiar la floculación de falsas soluciones.

Así, los ácidos aumentan la tintura de los colorantes ácidos y disminuyen la de los básicos; en este caso sería debida a los iones (H^+) por analogía con las reglas de Perrin.

Las bases actúan en sentido inverso a la de los ácidos, aumentando la fijación de los básicos y disminuyendo la de los ácidos. Esta acción sería debida a los iones (OH^-).

(1) *Bull. Soc. Vaud. Scienc. Nat.* — XLV, 165.

Respecto a la influencia de las sales establecen Pelet y Grand, que la tintura de colorantes básicos es favorecida por los iones de signos contrarios (negativos); los iones plurivalentes actúan mayormente.

Los iones del mismo signo retardan la tintura y cuanto mayor es la valencia tanto mayor es su efecto. En cuanto a los ácidos llegan a resultados simétricos a los anteriores.

La acción de los iones es proporcional a su concentración.

Además, han ensayado el cambio de adsorción que experimentan las fibras empleando colorantes al estado de ácido (en el caso de los ácidos) o al estado de sal con diferentes elementos (Na, Mg, Al) y en el caso de colorantes básicos variando el radical ácido (Cl, SO₄, PO₄). Los resultados fueron los siguientes:

1.º En los colorantes ácidos, los cationes monovalentes (Na) favorecen menos la tintura que los bivalentes (Mg) y estos menos que los trivalentes (Al). El ión H no sigue la regla de la valencia, su acción es grande.

2.º En los colorantes básicos, la regla de la valencia se verifica, es decir, que el anión (Cl) activa menos la tintura que el bivalente (SO₄) y este menos que el trivalente (PO₄). Análogamente al caso anterior el ión (OH) ejerce una acción relativamente más poderosa.

En lo que concierne a la naturaleza del fenómeno de adsorción Pelet-Jolivet se expresa del siguiente modo:

El colorante que se adhiere al adsorbente forma una capa en la superficie de las partículas del sólido y esta capa es retenida por una atracción molecular con una cierta fuerza. Esta fuerza de atracción con los elementos de la capa adsorbida, es más fuerte al contacto del sólido y disminuye progresivamente hasta la capa externa límite, que permanece en equilibrio con el cuerpo sólido y con la solución.

No admite la condensación en la superficie del sólido, ni transformación molecular alguna. Expone que en el teñido de la lana por el azul de metileno, la base es retenida en la superficie y no el clorhidrato. Ahora, si se extrae esta base por el alcohol (siendo soluble en agua), se obtiene un producto parcialmente soluble en agua. Por el contrario, el producto extraído del teñido de la lana por fuchsina es igualmente insoluble en agua. Estos hechos demuestran que las tinturas de la lana por el azul de metileno son menos sólidas que las hechas con fuchsina, y que los cuerpos no son condensados, sino simplemente retenidos y atraídos en la superficie.

Knecht, Georgevitz, Freundlich y otros muchos experimentadores han constatado que tiñendo con un colorante básico—que se encuentra en solución al estado de sal—hay descomposición de la sal con fijación de la base del colorante y eliminación del ácido.

Knecht ha comprobado que el ácido puesto en libertad, se encuentra neutralizado por sustancias de naturaleza básica; esta observación ha sido confirmada por Reychler y Freundlich.

Ciertos autores admiten una hidrólisis del colorante, como Zacha-

rias, otros una disociación iónica como Freundlich y Vignon y otros una precipitación coloidal.

En el caso de los colorantes ácidos, la molécula entera es adsorbida, aunque según Knecht en el caso de la sal magnésica del punzó cristalizado admite una disociación, mientras que Gnehm, Rötheli, Georgevicz y Freundlich no han podido constatar la separación de colorantes.

Schaposchnikof ⁽¹⁾ hizo un estudio sistemático sobre la posible relación entre la cantidad de colorante adsorbido por las fibras naturales y la de las fibras modificadas por acción de agentes químicos.

Entre las fibras naturales ha empleado algodón, lana, seda y lino y entre las artificiales o modificadas, celulosa mercerizada, oxixelulosa, seda artificial, todas ellas purificadas.

Los colorantes empleados fueron aquellos que tenían en su molécula algún elemento fácil de dosar, es decir: N, S, Cl, Br, etc.

Expresa los resultados por la fórmula exponencial de Van Bemmelen

$$(1) \quad C_t = \beta C_b^{1/\alpha} \quad (\alpha \text{ y } \beta = \text{dos constantes})$$

y por la ecuación siguiente:

$$(2) \quad C_t^2 + AC_t - A \cdot 10 K = \omega$$

en la cual A es una constante y $10 K = \frac{p}{P}$.

Los diferentes valores de la fórmula anterior son deducidos de otras relaciones. Así, P es el peso en gramos de la fibra; K_ω es el peso del agua del baño para 1 gr. de fibras; p el peso del colorante disuelto en ($K_\omega P$) de agua y x el peso adsorbido por las fibras. Si relacionamos x y p, tendremos la coloración efectiva, es decir:

$$C_t = \frac{x}{P}$$

siendo la coloración final:

$$C_b = \frac{p - x}{K_\omega P}$$

Las ecuaciones ⁽¹⁾ y ⁽²⁾ son, pues, ligadas por una relación por tener las constantes A, α y β que a su vez pueden estar unidas por otra relación.

Schaposchnikof agrega a las anteriores ecuaciones, otra relación que

(1) *Bull. Soc. Ch.* — XI, XII, 15, 964.

la llama *ecuación de las concentraciones*, siendo su expresión la siguiente:

$$20 K = C_f = K_w C_b$$

Cuando dos coloraciones son caracterizadas por valores iguales de los coeficientes K y K_w , se tiene:

$$\frac{C'_f - C_f}{C'_b - C_b} = K_w$$

es decir, que en dos coloraciones sustantivas que tienen iguales el módulo del baño y del colorante, la relación de las diferencias de las coloraciones efectivas y de las coloraciones finales, es igual al módulo del baño.

La tintura del algodón (puro), como la del algodón mercerizado y la del algodón completamente destruido (seda artificial) sigue la misma ley.

Establece, además, que con el valor de la coloración efectiva se podría obtener el grado de mercerización del algodón y que la relación de las coloraciones efectivas del algodón producidas por dos colorantes sustantivos en iguales condiciones, es casi igual, a la relación de los pesos moleculares de los colorantes.

2.º POR SUSTANCIAS MINERALES

En lo que sigue, expondré brevemente los resultados obtenidos por diferentes experimentadores sobre la fijación de sustancias colorantes por sustancias minerales.

Según Rohland, ⁽¹⁾ para que la adsorción se produzca entre la arcilla y materias colorantes es necesario que estas se encuentren al estado coloidal y que los colorantes toman este estado solamente a ciertas concentraciones y que a concentraciones débiles están al estado cristalóideo.

Ha estudiado, la adsorción de rojo y de azul de anilina, verde de malaquita, fluoresceína, aurina, carmín, orchilla vegetal en solución al 5-10 %, llega a establecer, que la estructura orgánica del colorante parece no tener influencia alguna sobre la adsorción.

Dreaper W. P. y Davis W. A. ⁽²⁾ hicieron un estudio de adsorción de materias colorantes por arena. Observaron en primer lugar, que la relación entre la cantidad adsorbida y el peso de la arena empleada no era constante, si empleaban arena no tamizada, mientras que si empleaban arena de un determinado grosor, la relación era igual a una constante para cada color.

(1) *Zeit. Ph. Ch.* — 67, 538, 550, 1909.

(2) *C. R. del Congreso de Londres.* — 1909, IV (B), 7.

Por consiguiente, se observa que la fijación de materias colorantes está en íntima relación con la superficie del cuerpo adsorbente, caracter diferencial de los fenómenos de adsorción de los de absorción.

Para el azul de noche la relación

$$\left(\frac{\text{Peso de solución vertida}}{\text{Peso de arena}} \right)$$

era igual a 1,37 — 1,39; para el rojo 4B, 0,08 — 0,14; para el rojo de antraceno 3B, era de 0,10 — 0,11; para la primulina, 0,11 — 0,08 y para el ácido pícrico, es nula, pues la adsorción no tiene lugar.

Ensayaron la acción de soluciones de ClNa en concentración creciente, comprobando que la adición de cloruro de sodio favorece la fijación de materias colorantes.

Una conclusión puede ser deducida de la observación de las relaciones obtenidas por Dreaper y Davis en lo que concierne al caracter más o menos básico del colorante y al caracter ácido. Pues, basta examinar los resultados para ver que el ácido pícrico con caracter eminentemente ácido, no es adsorbido, y que los demás colorantes se van colocando en serie según su basidez más o menos pronunciada. (Obsérvese la constitución química de los colorantes, la presencia de los radicales OH, NH₂, SO₃Na, etc.)

L. Vignon ⁽¹⁾ al estudiar la adsorción de materias colorantes, divide los cuerpos adsorbentes en dos clases: los de función química inerte (arena, amianto en fibras) y los de función química activa (sílice, alúmina, óxido de zinc, etc.) Respecto a los primeros, deduce las siguientes conclusiones:

1.º Ciertas materias colorantes son difusibles y no adsorbibles como el ácido pícrico, amarillo. naftol. fuchsina ácida, carmín de índigo, etc.

2.º Otras son difusibles y adsorbibles como el orange II, verde de malaquita, fuchsina, violeta cristalizado, eosina, azul de metileno, etc.

3.º Otras son solamente adsorbibles como el rojo congo, negro diamina BH, azul diamina 3R, azul alcalino 3B. etc.

4.º Que no hay relación constante entre el poder de adsorción y el de difusión.

5.º La adsorción se produce igualmente con materias colorantes en solución coloidal y en solución verdadera.

6.º La adsorción sería un simple caso de atracción molecular.

Considerando luego las sustancias sólidas químicamente activas, (2.ª clase), establece como conclusiones las siguientes:

1.º La sílice no fija materias colorantes, pero sí los otros cuerpos.

2.º Materias sólidas insolubles con función química determinada, fijan o no fijan materias colorantes en solución verdadera, según las funciones químicas en presencia.

3.º Es necesario admitir que la afinidad química es la fuerza que

(1) *Comp. Rend.* — (2), 72, 673, 1910.

determina la fijación de sustancias al estado de solución verdadera por ciertas superficies, se explican de este modo, los fenómenos constatados por Briggs con el cuarzo, alúmina, sílice, óxido de zinc, fibras textiles, con las soluciones de álcalis y de sales. Establece finalmente, que el fenómeno de adsorción comprende dos casos:

1.º Las sustancias en falsa solución o en suspensión son fijadas por una atracción particular.

2.º Las sustancias que se disuelven homogéneamente obedecen a la afinidad química.

R. Marc ⁽¹⁾ establece que la repartición de una materia colorante entre ciertos cristales y el medio de solución está regida por la fórmula general de las combinaciones de adsorción.

Relaciona el máximo de adsorción de Schmidt con la adsorción de materias colorantes y establece que el orden general en el cual se colocan las materias colorantes adsorbibles por sustancias cristalinas, depende de un modo especial de su superficie.

Atribuye la estabilidad de una solución sobresaturada de una sal, a la que se agrega una materia colorante, a la formación de un fenómeno de adsorción entre los cristales y la materia colorante.

Si se pone en contacto una solución de fuchsina con carbón de sangre, se observa que el líquido se decolora y que la reacción se pone ácida (Freundlich y Neumann). ⁽²⁾ Además se ha constatado que una fuerte proporción de Cl del colorante, queda en el líquido combinado con H y Ca y otra porción a una base orgánica aun desconocida.

El negro de humo y el sulfuro de arsénico, producen fenómenos análogos fácilmente explicables por el desplazamiento de sustancias adsorbidas las unas por las otras, teniendo lugar reacciones químicas.

Como un último estudio de adsorción de materias colorantes, resumiré un trabajo de A. Bouchonnet ⁽³⁾ sobre adsorción de materias colorantes por los ocres.

Ha empleado materias colorantes diversas: nitradas, azóicas, derivados del di y trifenilmetano, derivados pirónicos, quinona imida, indigotina, etc.

Los ocres empleados los ha clasificado en tres grupos, según su procedencia y preparación, así:

Tipo A — Ocres comerciales J. C. L. S. y J. F. L. S.

Tipo B — Ocres impalpables (I. S.) y Lefranc.

Tipo C — Ocres levigados y clasificados según el aparato de Nobel.

Ha constatado, que el poder de adsorción depende del grado de fineza de la sustancia, de su composición, del tiempo de contacto, de la temperatura y de la concentración del baño.

En los ocres del tipo A, la adsorción varía según la clase de materias colorantes; para el azul de metileno, verde de malaquita, verde

(1) *Zeit. Ph. Ch.* — T. 75, 710, 732, 1911.

(2) *Zeit. Ph. Ch.* — 67, 638, 550. 1909.

(3) *Bull. Soc. Ch.* — XI, XII, 9, 454, 1912.

diamante G, violeta cristalizado, violeta al cromo, el poder de adsorción es de 0,8 a 1,92 % y para otros colorantes es de 0,1 a 0,67 %, como el amarillo naftol S, orange II, negro diamina BH, azul diamina, escarlata brillante, rojo Saint-Denis, eosina, carmín de índigo.

En los del tipo B, varía igualmente la adsorción; crece desde el primero al cuarto, según el orden siguiente:

- 1.° Ocre amarillo IS
- 2.° Ocre IS
- 3.° Ocre transparente
- 4.° Tierra siena IS

siendo, para el 3.° y 4.°, casi igual.

Además ha comprobado que para ciertos colorantes la adsorción es nula en (3) y (4), como para el brun ácido, rodamina, punzó cristalizado, eosina, azul soluble 2RS, etc.

Y para otros colorantes oscila el poder de adsorción entre 0,93 y 4,27 %.

Como se ve, el poder de adsorción es bastante grande y el cambio de color que experimentan los ocres son bien caracterizados, es decir, toman un tinte bien neto y firme.

Usando ocres levigados del tipo C, es decir, el 1.°, 2.°, 3.° y 4.° depósito del aparato de Nobel, como también ocres sin levigar, ha constatado que la adsorción depende esencialmente del grado de fineza — cuanto más es impalpable mayor es la adsorción.

Relaciona luego la composición química de los ocres con su poder de adsorción y expone que el poder adsorbente varía proporcionalmente a la cantidad de hierro y aluminio, aunque no debe tomarse esto como regla general, pues un ocre de la serie C pobre en hierro 19 % y rico en ácido silícico 51 % tiene mayor poder de adsorción.

Bouchonnet deduce de sus experiencias que el estado físico molecular y el origen de las sustancias son factores importantes en los fenómenos de adsorción ⁽¹⁾.

Estudiando la adsorción de materias colorantes por escorias — especialmente las empleadas en la purificación de las materias cloacales (tanque séptico) — se ha demostrado que tienen un fuerte poder de adsorción y que en ciertos casos la solución del colorante se decolora totalmente — caso análogo a la adsorción por arcilla estudiado por Rohland.

(1) Haré notar que el método de dosaje de materias colorantes empleado por Bouchonnet no puede ser muy exacto, pues en ciertos ensayos filtra la solución, lava con agua y alcohol y evapora el líquido, seca y pesa. Obtiene por diferencia la cantidad adsorbida. — Ahora, si verdaderamente hay un intercambio entre el colorante y el adsorbente, este compuesto pasa en solución y además una parte del ocre puede disolverse en el agua y aumentar de este modo el residuo obtenido por evaporación. Otra causa de error se presenta en el lavaje del papel de filtro, pues es imposible eliminar totalmente la materia colorante. Además, no ha investigado si los fenómenos de adsorción corresponden a los mismos, regidos por la fórmula exponencial.

No solamente debe atribuirse esta decoloración a fenómenos de absorción y de adsorción, sino también a fenómenos químicos; pues, siendo las escorias por su origen productos de composición variable, es fácil suponer, que intervendrían procesos de decoloración producidos por la presencia de ciertos compuestos (álcalis o ácidos) que destruirían la propiedad colorante de las materias colorantes empleadas, transformándolas en leucobases.

Procesos de fácil explicación, teniendo en cuenta la teoría de Rosenstiehl sobre la oposición funcional del carácter colorante en los derivados del trifenilmetano.

Dumbar ⁽¹⁾, al estudiar la depuración biológica de las aguas cloacales, hace una analogía entre los fenómenos que se producen en la depuración de las aguas por las escorias y los de adsorción de materias colorantes por las mismas.

Ha notado una desproporcionalidad en los resultados que no equivale a un fenómeno puramente químico, sino a fenómenos de adsorción. Considera a estos fenómenos como primordiales en la depuración biológica.

No solamente se han observado fenómenos de adsorción de materias colorantes en fibras y diferentes clases de carbón, sino también en buen número de productos minerales como sílice, óxido de hierro, alúmina, óxido de cromo al estado sólido como también al estado coloidal.

En la adsorción de soluciones de materias colorantes, podemos establecer análogas conclusiones a las establecidas en la adsorción de soluciones salinas.

Nos encontramos en presencia de un buen número de trabajos que presentan entre sí poca relación y sistematización, lo que hace dificultosa toda conclusión general. Además se complica este punto con las conclusiones contradictorias de ciertos investigadores. Así, según Rohland, es necesario que las materias colorantes se encuentren al estado de solución coloidal para que la adsorción tenga lugar, lo que está en contradicción con muchas experiencias sobre adsorción de colorantes; basta considerar las conclusiones de Vignon, para ver que están en completo desacuerdo con las de Rohland, pues dice que tanto las soluciones coloidales como las verdaderas, son adsorbidas. Ahora, si pasamos al estudio del fenómeno en sí, es decir, la causa que lo origina, es muy lógico aceptar con Vignon que ciertas materias colorantes son fijadas por una atracción particular y otras, por afinidad química o en ciertos casos por ambas fuerzas.

En la adsorción de materias colorantes se complica aún más la explicación de este fenómeno, pues además de los factores comunes que

(1) *Depuración biológica de aguas cloacales.*—Dumbar, 14.

intervienen en toda adsorción se presentan otros cuya acción es, en la mayoría de los casos, desconocida. Estos son: 1.º la composición química de las materias colorantes, cuya estructura molecular es en ciertos casos poco conocida; 2.º el carácter químico del colorante (ácido, básico, sustantivo); y 3.º la complejidad molecular de los cuerpos adsorbentes, especialmente la de las fibras textiles, cuya constitución química es aun desconocida casi por completo.

En la fijación de materias colorantes por las fibras textiles se puede suponer que al principio tienen lugar fenómenos puramente físicos como absorción, difusión, imbibición, fenómenos capilares y luego intervendrían fenómenos de naturaleza química cuyo conocimiento profundo nos es en la mayoría de los casos desconocido, por la complejidad molecular de los cuerpos empleados.

Pero en ciertos casos se ha podido demostrar un verdadero intercambio químico entre la materia colorante y el cuerpo adsorbente, con formación de compuestos químicos definidos o indefinidos.

Una parte del colorante ionizado o hidrolizado, constituiría con el adsorbente los compuestos de adsorción (lacas, fijación de fuchsina en el vidrio con formación de silicato de rosanilina, etc.) y la otra parte pasaría en solución como electrolito.

C — Factores que intervienen en la adsorción.

La adsorción de sustancias en solución depende:

- 1.º De la clase y estructura del cuerpo adsorbente.
- 2.º Del medio de solución.
- 3.º De la sustancia disuelta.
- 4.º Del estado molecular de la sustancia disuelta (afinidad molecular).
- 5.º De la concentración.
- 6.º De la temperatura.

1. — Clase y estructura de la sustancia adsorbente

Se ha observado que toda sustancia coloidal o en general toda sustancia amorfa tiene un poder de adsorción para sustancias cristaloides en solución.

Se ha creído dar una interpretación puramente física del fenómeno de adsorción, teniendo en cuenta solamente la estructura del cuerpo adsorbente (gel o cuerpo amorfo). Efectivamente, la estructura en el caso de los geles como también en los carbones tiene una influencia bien marcada en los fenómenos de adsorción, como resulta en los ensayos con carbón de azúcar, sangre animal, etc. y con los geles.

Pero en vista de estos resultados no hay que despreciar la naturaleza química del adsorbente, aunque en este sentido faltan experiencias que demuestren la influencia que podría tener.

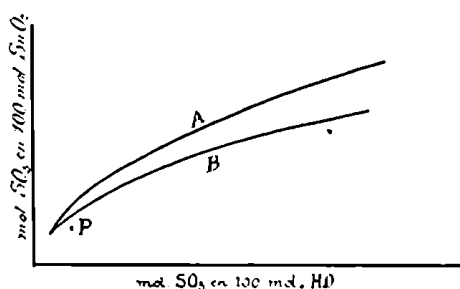
Lo que se conoce con exactitud es que todo cambio en la estructura del tejido de un gel, como también el grado de división de un cuerpo amorfo, produce una alteración en el poder de adsorción.

Van Bemmelen encontró que el coloide rojo de MnO_2 (preparado según Frémy) adsorbe más energicamente ácidos y sales de soluciones acuosas que el coloide negro de MnO_2 (preparado por la acción del cloro sobre una solución de sal manganosa).

El hidrogel de SnO_2 (ácido estánnico preparado de una solución de $Cl_4 Sn$ y agua y desecado a 15°) se comporta de igual modo, adsorbiendo más energicamente ácidos, bases y sales, que el ácido metaestánnico preparado por acción del NO_3H sobre Sn y desecado a 15° .

Si a este último hidrogel se le somete a un suave calor, cambia su poder de adsorción para el agua y para el $SO_4 H_2$. En la figura adjunta puede observarse el cambio en el poder de adsorción.

Así, *A* es la curva de adsorción para el ácido metaestánnico, preparado con Sn y NO_3H , lavado con agua y desecado en el aire ($2,1 H_2O$), el cual, sometido a una atmósfera saturada de vapor de agua, su contenido en agua alcanzó a 2,3 moléculas. *B* es la curva del mismo ácido, desecado a un calor suave, cuyo contenido en agua fué de



1,95 molécula, después de haberlo sometido a una atmósfera saturada de vapor de agua. *P* es un punto obtenido después de haber sido desecado a 100° y situado más bajo que las dos curvas. Este punto significa que a igual concentración de la solución la adsorción es menor.

En general, se puede suponer que toda modificación en la estructura del adsorbente que no sea reversible por el solo contacto con la solución, cambia el poder de adsorción para sustancias disueltas.

Hardy W. B. ha demostrado que la estructura de un gel depende, además de su estructura química, de los siguientes factores:

- 1.º De la sustancia que produce la formación del gel.
- 2.º De la concentración de la misma solución.
- 3.º De la concentración de la sustancia gelatinizante.
- 4.º De la temperatura.

Si observamos un gel al microscopio, podemos ver que presenta estructuras muy diferentes según su modo de preparación o su composición química; así puede estar formado por un tejido de mallas abierto (Netzwerk) o por un tejido hexagonal con aspecto de panal de miel

(Wabenbau) o solamente por globulitos o cuerpos granulares, cuya estructura determina, por consiguiente, el tamaño de las paredes del mismo tejido como también la de los intersticios o cavidades, factor muy importante en el poder de adsorción.

Van Bemmelen ha demostrado que en geles irreversibles (como en SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2) pueden tener lugar modificaciones irreversibles producidas por acción del calor, presión y tiempo.

Tales modificaciones producen una nueva separación de coloide (L_1) del líquido (L_2f_1) — un engrosamiento y contracción de las paredes — un estrechamiento de las cavidades — modificaciones todas que provocan una alteración de las fuerzas capilares y por consiguiente, una alteración en el coeficiente de adsorción.

2. — Del medio de solución (Disolvente).

A la influencia que ejerce el líquido L sobre la sustancia en solución C — determinando su solución — se opone la fuerza específica de adsorción del cuerpo adsorbente (P) con la sustancia disuelta (C).

Conforme a esto, se han hecho muchas observaciones; así, el ácido pícrico, que es más soluble en alcohol que en agua, es adsorbido en mayor cantidad por la seda en solución acuosa que en solución alcohólica (J. Walker Appleyard).

El iodo, que es más soluble en alcohol que en ácido acético, es adsorbido más fuertemente por el carbón en solución acética que en solución alcohólica. (Kröcker).

También es necesario considerar la influencia que puede ejercer el cuerpo adsorbente P sobre el medio de solución (L) cambiando de este modo la solubilidad de C (sustancia disuelta) para L (disolvente) y por consiguiente el poder de adsorción (S. Lagergren).

Además, el líquido o medio de solución L puede cambiar la estructura de P y por consiguiente su poder de adsorción. Según S. Lagergren, el medio de solución ejerce una influencia específica desconocida para nosotros, cuya acción tiende, en ciertos casos, a favorecer la adsorción y en otros, a disminuirla o impedirla.

Así, la seda no adsorbe nada de ácido pícrico de una solución benecina; por el contrario, en solución alcohólica la adsorción alcanza un valor determinado — aunque la solubilidad del ácido pícrico para el benzol es menor que en el alcohol.

Se ha podido establecer como regla general, que sustancias disueltas que en ciertos disolventes son adsorbidas fuertemente, perjudican la adsorción cuando ellas mismas son medios de solución — por el contrario, favorecen la adsorción cuando son adsorbidas débilmente.

3.— De la sustancia disuelta.

Si la adsorción fuera independiente de la naturaleza química de la sustancia disuelta (C), el adsorbente P adsorbería cantidades de moléculas iguales de diferentes cuerpos disueltos en el mismo medio de solución (L).

Por consiguiente, las fuerzas moleculares entre P y las diferentes sustancias (C) deberían ser iguales las unas a las otras, pero de ensayos practicados resulta que la naturaleza química de C tiene, en la mayoría de los casos, una gran influencia.

Ahora, si entre P y C no existe afinidad química, tiene lugar en general una adsorción que en muchos casos es débil. Van Bemmelen ha observado una adsorción débil de sales de K(Cl, NO₃) por hidrogeles desecados en el aire de SiO₂, SnO₂, Mn O₂, BeO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃.

Sin embargo, en algunos casos la adsorción parece ser precursora de una combinación química — como lo ha notado Van Bemmelen con el hidrogel de SiO₂ que absorbe más fuertemente los alcalis (NaOH, KOH, Ca(OH)₂ que los ácidos fuertes (SO₄, NO₃, Cl) o sus sales alcalinas.

El hidrogel rojo de MnO₂ (preparado según Frémy), que puede formar combinaciones químicas con bases fuertes y que demuestra propiedades ácidas, adsorbe menor cantidad de ClK y NO₃H que SO₄ H₂ y K₂S O₄ — su adsorción para las bases alcalinas es mayor y aun puede sacar el potasio de sus sales.

El ácido metaestánnico adsorbe débilmente KCl; por el contrario, la adsorción para HCl es mayor.

Los tejidos orgánicos muestran un poder de adsorción muy diferente para materias colorantes, según que estas últimas sean de naturaleza básica o ácida. Además, teniendo en cuenta la complejidad química de los tejidos, se ha atribuido a éstos propiedades especiales de adsorción por la presencia de ciertas agrupaciones o funciones que favorecían la fijación de materias colorantes y al mismo tiempo formación de combinaciones químicas entre las fibras y los colorantes en proporciones indefinidas.

No es de extrañar que estos tejidos contengan grupos carboxílicos o amidógenos que puedan favorecer la adsorción de ácidos o bases, según el sentido anteriormente descripto.

Según J. Walker, la seda adsorbe más fuertemente ácidos de la serie aromática que los de la serie alifática, posiblemente la causa de esta anomalía no sea algo semejante a la del carácter ácido o básico o a la presencia de ciertas agrupaciones en la constitución química de las fibras.

L. Vignon atribuye a la seda y a la lana propiedades ácidas y básicas y al algodón propiedades ácidas pero débiles.

En muchos casos la materia adsorbida puede transformar un gel

en sol, cuando la concentración de la solución ha alcanzado un cierto contenido, por ejemplo: el HCl y KCl con el SnO₂ (meta).

Un exceso de HCl y KCl y un aumento de temperatura, pueden hacer pasar un sol al estado de una verdadera solución y de esta ser extraída una combinación química definida. Hay casos en los cuales la formación de sol (s/Graham - Peptisación) como también la fuerza de adsorción guardan una relación con la capacidad del coloide adsorbente de combinarse químicamente con la sustancia adsorbida bajo ciertas circunstancias. En muchos casos donde la adsorción es fuerte y que por transformación paulatina se pueden producir internamente combinaciones químicas (p. ej., entre sales) el precipitado que se forma al principio es coloidal y más tarde se transforma por combinaciones internas en una combinación química que se hace cristaloides.

Respecto a estas combinaciones se ha presentado la duda, si estos precipitados que se forman son al principio compuestos según relaciones atómicas simples o son combinaciones indefinidas de adsorción o bien representan un pasaje de estas combinaciones a las químicas definidas.

En algunos de estos precipitados, se ha constatado el pasaje a combinación química, como en Al₂O₃, BeO, CuO, etc. (Van Bemmelen).

4. — Estado molecular de la sustancia adsorbida.

Si la molécula de la sustancia disuelta se presenta como molécula doble, simple o ionizada, debe producir una diferencia en el poder de adsorción del cuerpo adsorbente, es decir, el coeficiente de separación entre el coloide y el líquido debe ser diferente. Sin embargo, sobre este punto no se han hecho experiencias que demuestren la exactitud de esta hipótesis.

Se ha sostenido que los iones son adsorbidos más fuertemente que la molécula normal y que el coeficiente de separación de los iones debe ser constante. La primera de estas afirmaciones no ha sido demostrada y la segunda está en completo desacuerdo, como lo demuestran los resultados obtenidos en sustancias fuertemente ionizadas, como HCl y KCl al ser adsorbidos por el ácido metaestánnico.

Todavía no se ha podido demostrar la influencia que podría tener el grado de ionización sobre el fenómeno de adsorción.

Se supone que en la adsorción de soluciones, los iones de la sustancia disuelta se reúnen más o menos en moléculas normales en el cuerpo adsorbido o alrededor de él, representando de este modo la adsorción de una sustancia, como un pasaje a un estado sólido más condensado.

5. — Concentración.

En general se ha podido establecer que con aumento de la concentración de la solución, aumenta la cantidad de la sustancia adsorbida, siendo el ascenso muy rápido al principio y luego muy lento, de tal manera, que colocando en las abscisas de un sistema de ejes ortogonales la concentración del líquido exterior y en las ordenadas la del líquido adsorbido, se obtiene una curva cuya concavidad se halla dirigida hacia el eje de las abscisas (fig. 1).

Se han presentado excepciones a esta regla general de la influencia de la concentración sobre la adsorción. Con este objeto, citaré nuevamente los trabajos de Lottermoser y Rothe sobre una adsorción anómala (observada en el sistema ioduro de potasio y ioduro de plata), es decir, que la cantidad adsorbida no aumenta con la concentración sino que hasta una cierta concentración la cantidad adsorbida iba aumentando, hasta alcanzar un máximo de adsorción, y luego disminuía con aumento siempre creciente de la concentración. Esta anomalía puede explicarse bastante satisfactoriamente, pues los mismos autores han observado que en la adsorción de ioduro de potasio por los gránulos de ioduro de plata, estos aumentaban de volumen y presentaban un aspecto cristalino. Ahora, este aumento de volumen tiende a disminuir la superficie límite, y por lo tanto su poder de adsorción, lo que explica parcialmente el descenso en la curva de adsorción.

El cambio de aspecto de estos gránulos, afectando una forma cristalina, contribuye a darnos una aclaración mayor sobre esta adsorción anómala.

6. — Temperatura.

No se han podido establecer reglas precisas sobre la influencia de la temperatura en la adsorción de soluciones, pues su acción es tan complicada como en la adsorción de gases.

Generalmente el poder de adsorción de un cuerpo (P) para una sustancia en solución (C), disminuye con aumento de temperatura especialmente cuando el poder de disolución del líquido (L) para (C) aumenta y cuando el poder de adsorción del cuerpo (P) para el líquido (L) disminuye con la temperatura.

Sin embargo, pueden presentarse casos en los cuales la relación entre el poder de disolución del líquido y el poder de adsorción de (P) para (C) cambia considerablemente con variación de temperatura.

En mis experiencias sobre la fijación de materias colorantes por las zeolitas, haré notar la influencia que ejerce la temperatura sobre la cantidad adsorbida.

CAPITULO V

Teorías diversas sobre la naturaleza del fenómeno de adsorción y su relación con otros fenómenos.

Pueden reducirse a tres, las diferentes hipótesis emitidas con el objeto de dar una explicación de la naturaleza del fenómeno de adsorción y su posible relación con otros fenómenos. La que considera la adsorción: 1.º como un proceso químico; 2.º como un proceso de solución, y 3.º como un fenómeno de condensación en la superficie.

Pasemos a estudiar por separado cada una de ellas.

La primera admite que el equilibrio de adsorción es *un equilibrio químico*, por lo tanto la isortema de adsorción debe interpretarse como una expresión de la ley de las masas, de tal modo que introduciendo el adsorbente y la combinación de adsorción (entre el adsorbente y la sustancia adsorbida) como fases sólidas con concentraciones constantes en la ley de las masas de Guldberg Waage, debería obtenerse la isoterma de adsorción, pero en los ensayos efectuados la aplicación de este principio no ha dado resultado.

Por consiguiente, debemos aceptar en el complejo del adsorbente y sustancia adsorbida la existencia de una fase de composición variable, tal vez una solución sólida para obtener de este modo una expresión de la forma de la isoterma de adsorción.

Admitiendo la formación de un complejo de composición variable, debemos considerar el equilibrio de adsorción como un simple equilibrio químico.

Pero los adversarios de esta hipótesis oponen las siguientes razones: que los equilibrios químicos son bien específicos, que las constantes de equilibrio como también la velocidad de reacción y el número de moléculas que entran en reacción se diferencian bastante de un caso a otro. (La isoterma de adsorción tiene el valor del exponente $1/\nu$). Por el contrario, los equilibrios de adsorción son poco específicos, y las constantes β se diferencian poco de un grupo a otro de sustancias,

como también el valor del exponente $1/p$ tiene bajo condiciones las más diferentes, poca variación.

Lo mismo es para la velocidad con que se produce el equilibrio.

Además, es difícil comprender que entre la capacidad de adsorción de los gases y su condensibilidad exista una relación estrecha, como también entre el poder de adsorción de sustancias disueltas y la influencia que éstas ejercerían sobre la comprensibilidad y la tensión superficial del medio de solución.

Partidarios de la teoría química son Van Bemmelen, Duclaux y Robertson. Pocos son los que sostienen la teoría de la adsorción, como un simple *fenómeno de solución*.

Es inverosímil admitir la existencia o formación de una solución sólida entre el cuerpo adsorbente y la sustancia adsorbida, pues a esto se opone en primer lugar la gran velocidad de reacción con la cual se produce el equilibrio, puesto que la difusión en sustancias sólidas se hace muy lentamente.

Además, para explicar la relación entre la isoterma de adsorción y la de la ley de Henry, deberíamos aceptar que la sustancia adsorbida estaría disociada en el adsorbente, en tres hasta cuatro fracciones, lo que es completamente inverosímil o difícil de comprobar.

Ultimamente se ha presentado otra hipótesis sobre la adsorción de gases, admitiendo que el gas se licúa en la superficie del adsorbente, de tal modo, que este se disolvería en la membrana líquida formada.

En lo que concierne a los gases, esta hipótesis explica suficientemente la isoterma de adsorción, no así en la adsorción de soluciones.

En vista del acuerdo casi completo entre la adsorción de gases y de soluciones, los sostenedores de esta última hipótesis renuncian a ella, aunque como dice Freundlich, no es necesario que renuncien por completo.

Muchos autores sostienen la tercera hipótesis de que la adsorción es *una condensación en la superficie*. Entre ellos podemos citar a Wilhelm Ostwald, Wolfgang Ostwald, Michaelis y Donnan.

Los sostenedores de esta hipótesis parten de consideraciones termodinámicas, admitiendo que la densidad o concentración en la superficie límite de un líquido, de un cuerpo sólido, de un gas o de una solución debe ser diferente a la que reina en el espacio gaseoso o en la solución. Relacionan luego el exceso de gas o materia disuelta con la tensión superficial límite y la concentración, partiendo de la ecuación diferencial que liga las leyes de los gases con las de las soluciones de Van't Hoff.

$$\text{Así:} \quad \mu = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

donde μ sería el exceso de gas o materia disuelta en la superficie límite sobre la cantidad normalmente existente, calculada por unidad de superficie; c sería la concentración (o la presión en el caso de ga-

ses); σ la tensión de la superficie límite; R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Ahora, se pregunta si la adsorción es un fenómeno regido por estas leyes o si por encima de esta condensación en la superficie límite se sobreponen otros equilibrios tal vez con carácter químico.

Si consideramos los adsorbentes sólidos, que son hasta ahora los únicos que se les ha aplicado el término de adsorción, podemos en ellos determinar con bastante facilidad la cantidad adsorbida, es decir, el valor de μ , no así el valor de σ , que corresponde a la tensión de la superficie límite con respecto a cuerpos gaseosos o en solución, cuya determinación es dificultosa y poco exacta, por consiguiente, el valor

del cociente diferencial $\frac{d\sigma}{dc}$ resulta inexacto.

Por el contrario, las relaciones entre la adsorción y la tensión superficial límite entre líquido y gas o líquido y líquido se pueden medir con facilidad, no así la adsorción, pues es difícil que se produzca una gran superficie límite de tamaño conocido.

Se ha observado una disminución de concentración en soluciones en las que se había hecho pasar gotitas de aceite y que la cantidad así recibida o adsorbida estaba de acuerdo con aquella calculada de $\frac{d\sigma}{dc}$ pero falta una constatación cuantitativa, de que a esta recepción de sustancia le corresponde los caracteres de una adsorción o de otro fenómeno.

En apoyo a esta última teoría, tenemos un sinnúmero de ensayos cualitativos y además el valor de $\frac{d\sigma}{dc}$ es en la mayoría de los casos negativo, y el de μ es positivo, de acuerdo completo con la ecuación diferencial deducida de conceptos termodinámicos.

Podemos agregar que el estado eléctrico de la superficie límite juega un rol muy importante en la adsorción de fuertes electrolitos, aunque hasta el presente no se ha podido diferenciar una adsorción eléctrica, de una mecánica o de una química.

En resumen, parece existir una relación entre la adsorbilidad (capacidad de adsorción), condensibilidad y alteración de la compresibilidad y de la tensión superficial.

G. von Georgievicz no ha encontrado relación alguna entre la adsorción y la fuerza de los ácidos que se fijan en la lana; solamente ha establecido una escala de los mismos ácidos según su mayor poder de adsorción, siendo esta la siguiente: empezando por el de mayor poder y terminando con el de menor poder de adsorción $\text{NO}_3\text{H} > \text{H Br} > \text{H Cl} > (\text{CO.OH})_2 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_2 = (\text{CO.OH})_2 > \text{H} - \text{CO.OH} >$ adípico, succínico, butírico, propiónico, acético. Si consideramos los últimos ácidos de la escala anterior, es decir, los orgánicos, podemos decir que el orden en el cual se colocan, según su poder de adsorción, concuerda con el de su peso molecular. A un peso molecular mayor, le corresponde un mayor poder de adsorción.

El grado de disociación no ejerce influencia notable sobre la adsorción. Se puede deducir solamente que los ácidos fuertes son mayormente adsorbidos que los débiles.

En armonía con la tercera teoría, se hallan los trabajos de Gibbs, Quincke, Traube, que demuestran la relación existente entre la adsorción y el cambio de tensión superficial.

Efectivamente, si se examina la disminución de tensión superficial en soluciones de ácidos minerales (Haftdruck de Traube), se observa que estos se colocan en el mismo orden que su grado de adsorción.

Por lo tanto, la adsorción de un compuesto será tanto más grande cuanto mayor sea la disminución de la tensión superficial del disolvente, producida por la presencia de ese compuesto con respecto a la tensión superficial del mismo disolvente en contacto con el aire.

CAPITULO VI

Algunas consideraciones sobre la importancia de los fenómenos de adsorción.

La adsorción desempeña un papel importante en un gran número de fenómenos, especialmente en aquellos en que intervienen cuerpos que presentan una gran superficie.

En la velocidad de muchas reacciones químicas, la adsorción interviene de un modo fundamental, modificándolas parcial o totalmente.

Por medio de la adsorción se ha podido demostrar cuantitativamente la descomposición de hidrógeno antimoniado, la formación de anhídrido sulfúrico, partiendo de anhídrido sulfuroso y oxígeno.

La adsorción puede actuar de diferente modo, según que los productos de eliminación o salida sean adsorbidos o solamente los productos finales. Así, en el primer caso, el aumento de la concentración en la superficie límite del adsorbente produce una aceleración en la reacción, y en el segundo se forman a menudo envolturas que detienen la reacción.

En los compuestos coloidales, la adsorción puede actuar de un modo muy eficaz por el desarrollo grande de la superficie de sus gránulos. Basta observar ciertos ejemplos para notar la influencia de la adsorción, así, en la precipitación de coloides por electrolitos, estos son adsorbidos en parte o totalmente y se relaciona luego el efecto precipitante y la concentración del electrolito con la adsorbilidad de sus iones. Este efecto tiene íntima relación con la Cataforesis u Osmosis eléctrica.

No solamente en la precipitación de coloides juega un rol importante, sino también en la estabilidad de soluciones coloidales como las que contienen albúmina, gelatina, dextrina, etc., en las cuales se supone que forman compuestos de adsorción con las partículas en suspensión.

Se admite también que el efecto catalítico de muchos soles metáli-

cos descansa al principio, en un fenómeno de adsorción, por ejemplo, en la descomposición de agua oxigenada (formaciones dispersas).

Se ha recurrido a la adsorción para explicar ciertos fenómenos de mineralogía. Así, la influencia de sustancias disueltas en la formación de cristales, la velocidad de su crecimiento, como también la influencia de sales disueltas en la velocidad de cristalización de sustancias fundidas, son fenómenos causados en su mayor parte por la adsorción de sustancias en las superficies de los cristales.

En la coloración o teñido y en el curtido, se admite que en los primeros períodos del fenómeno, se producen combinaciones de adsorción y que en ciertos casos persisten hasta el final, producidos como se cree por la presencia de sustancias al estado coloidal (sol o gel). Como he citado anteriormente, Dumbar acepta que en la depuración biológica de las aguas cloacales, la adsorción se produce antes que cualquier fenómeno (diastásico y químico). En fotografía, la adsorción tiene importancia en lo que respecta a la gran superficie límite que presentan las partículas de bromuro de plata en la sensibilización de las placas.

Debemos también tener en cuenta el papel que desempeña la adsorción en la fijación de compuestos fertilizantes por las tierras arables, dando origen a verdaderos intercambios químicos, en proporciones definidas o indefinidas, de suma importancia para la agricultura.

Se ha relacionado la adsorción con la fisiología y la biología, para poder explicar ciertos procesos de los cuales no se ha podido dar una aclaración muy precisa.

Definitivamente, es difícil precisar con seguridad el rol que desempeña la adsorción, pero se admite la probabilidad de su actuación en muchas reacciones enzimicas, en la aglutinación, en la formación de toxinas y antitoxinas, en la desinfección, en la fecundación artificial, en el crecimiento de los bacterios y en muchos otros fenómenos biológicos.

Con ayuda de la adsorción se obtiene un vacío casi perfecto; basta llevar carbón de madera a la calcinación, introducirlo luego en el espacio donde se quiere obtener el vacío y enfriar a baja temperatura para que los últimos restos del gas sean adsorbidos.

También se ha aplicado la adsorción en la separación de gases difícilmente adsorbibles (como el helio, hidrógeno), de los más fácilmente adsorbibles (oxígeno, nitrógeno, etc.)

Ultimamente se ha dado una nueva aplicación de la adsorción en la separación e investigación de materias colorantes, teniendo en cuenta la adsorción total, parcial o nula de éstas por el caolín. ⁽¹⁾

(1) Chapmann-Siebold. — *Rev. Mat. Col.* (193), pág. 16, 1913.

PARTE ESPECIAL

CAPITULO I

Zeolitas

1. — Generalidades.

Muchas rocas básicas presentan en su interior cavidades que contienen minerales de naturaleza especial. Los minerales que llenan estas geodas o amígdalas, están constituidas por un grupo de silicatos muy homogéneos, denominado *zeolitas* o silicatos amígdaloides.

Se supone que muchas rocas básicas eruptivas dieron lugar a olas de lava que se esparcieron en el aire y los gases que contenían en disolución no pudiendo ser retenidos se escaparon, pero como la superficie de la roca se enfriaba rápidamente, pasando a un estado viscoso, muchas de estas burbujas de gases quedaron encerradas en la masa de la roca, dando lugar a la formación de cavidades o vacuolos en forma de almendras.

La consolidación de la pasta y las acciones hidrotermales, determinaron la introducción en estos vacuolos de minerales diversos, constituidos en su mayor parte por las zeolitas (piedra que hierve).

El nombre de zeolitas fué dado por Cronsdedt (1756), quien designa así, a las sustancias que se hinchan y borbotan cuando se la expone a la llama de un soplete.

Las zeolitas son todas hidratadas y el agua que contienen no pertenece completamente a la molécula del silicato, sino que solamente una parte de ella entra en la misma molécula.

Mallard fué el primero que reconoció el modo de comportarse de estos minerales sometidos al calor y Rinne fué el que estudió más

detalladamente la manera como estaba asociada el agua que se elimina a diferentes temperaturas.

Por acción del calor ceden su agua de cristalización, conservando su forma cristalina y la reabsorben en presencia de aire húmedo, adquiriendo nuevamente ciertas propiedades físicas que habían perdido por calefacción.

La estructura cristalina no es destruída cuando se elimina el agua que contienen; así, la heulandita se pone opaca a 180° e introduciéndola en aceite vuelve a ser transparente, recuperando los primitivos caracteres ópticos del cristal.

Las zeolitas son todas aluminíferas y haciendo abstracción de la cantidad de agua, las relaciones del oxígeno son las mismas que las de la familia de los feldespatos. Las bases que constituyen estos minerales son la potasa, la soda, la cal y la barita. Su color es generalmente blanco, pulverizados son blancos en su mayoría, pero algunos presentan un color gris más o menos obscuro y otros un color rosado. Su densidad varía de 2 a 2,5; su dureza entre 4 y 6; son descomponibles por los ácidos y puestas en contacto con soluciones de sales de potasio y amonio, ceden las bases de que están compuestas (Ca y Na) y toman K y NH₄ y otras sustancias. Así, en los terrenos arables se descomponen fácilmente por los ácidos, constituyendo tierras aptas para semejantes transformaciones. Hecho de gran importancia que rige el cambio de sustancias en los campos, debido a la presencia de zeolitas que pueden derivar de las materias feldespáticas.

Pocos de estos minerales pertenecen al grupo de los ortosilicatos y estos provienen de la descomposición de la nefelina y de minerales análogos, tales que su composición se acerca mucho a los ortosilicatos.

La mayoría son más ricos en SiO₂, constituyendo los meta y polysilicatos; estos últimos ofrecen relaciones interesantes con los feldespatos, cuya descomposición habrá suministrado el material para la formación de las zeolitas.

Haüy y Haydinger han demostrado casos de pseudomorfismos entre los silicatos.

2. — Clasificación y composición química.

Se han dado varias clasificaciones de las zeolitas, unas completamente empíricas, otras basadas sobre ciertas propiedades particulares y otras teniendo en cuenta su composición química. Así, A. de Lapparent las agrupa según las bases de que están compuestas en seis grupos:

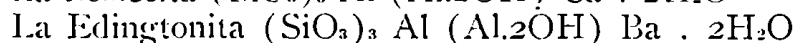
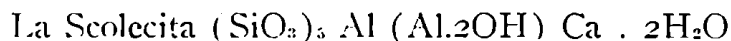
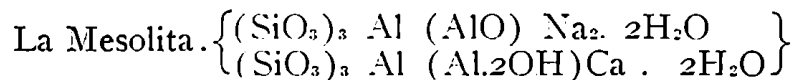
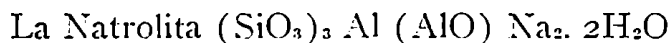
- a) *Sódicas* { Mesotipo.
 { Natrofito e hidronefelita (alteración de la sodalita)

- | | | |
|--|---|---|
| b) <i>Sódico-cálcicas</i> | { | Analcima.
Pieranalcina.
Eudnofita.
Gmelinita.
Faujasita.
Tomsonita.
Mesolita.
Pectolita. |
| c) <i>Cálcico-potásicas</i> | { | Cristianita.
Gismondina.
Apofilita. |
| d) <i>Sódico-cálcico-potásicas</i> | { | Chabasita.
Stilbita (Desmina).
Heulandita.
Epistilbita. |
| e) <i>Calcíferas</i> | { | Scolecita.
Okenita.
Laumontita.
Prenita.
Datolita. |
| f) <i>Baríticas</i> | { | Edingtonita.
Harmotoma (con potasio).
Brewsterita (con estroncio). |

Teniendo en cuenta su composición química, se las ha clasificado en siete grupos, a saber: ⁽¹⁾

1.º Grupo. — Sales del ácido ortosilícico. Pertenecen a este grupo la Tomsonita $(\text{SiO}_4)_2 \text{Al}_2 (\text{Ca Na}_2) \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ y la Hidronefelita $(\text{SiO}_4)_3 \text{Al}_2 \text{Na}_2 \text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2.º Grupo. — Sales básicas del ácido metasilícico. Pertenecen a este grupo:

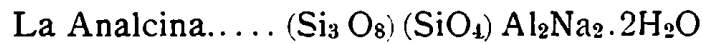


La natrolita pierde completamente su contenido en agua a 300° y lo reabsorbe en aire húmedo, se considera como una sal básica del ácido

(1) Groth. — *Tabellarische übersicht der Mineralien.*

metasilícico y forma indudablemente mezclas isomorfas con la Scolecita, esta pierde una parte de su contenido en agua, de modo que la otra parte pertenece a la molécula misma del silicato. Aceptando esta constitución podemos establecer la diferencia que existe entre las dos zeolitas, así que, el grupo monovalente es reemplazado por el grupo (Al₂OH) también monovalente y Na₂ por Ca.

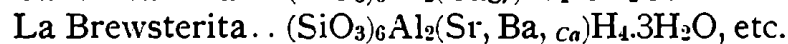
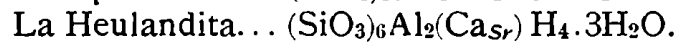
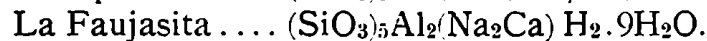
3.^{er} Grupo. — Sales normales del ácido metasilícico. Pertenecen a este grupo:



la forma de sus cristales concuerda con los de la Leucita (ikositetraedro) y puede ser considerada como la Leucita sódica.

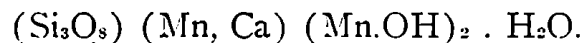
La Eudnofta, etc.

4.^o Grupo. — Sales ácidas del ácido metasilícico. Pertenecen a este grupo:



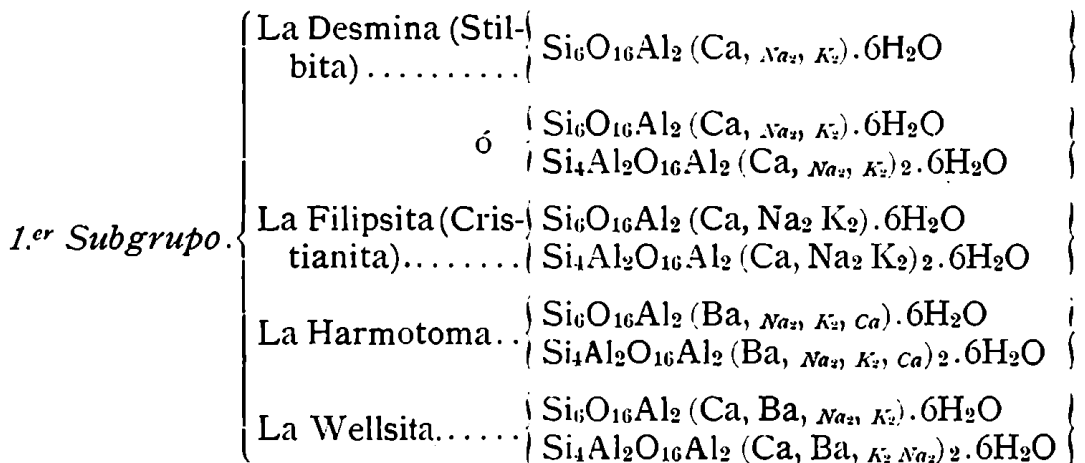
Las zeolitas de este grupo son consideradas como sales del ácido metasilícico, cuyo contenido en agua es en parte agua de cristalización y en parte entra como oxhidrilo, en combinación con el silicio perteneciendo a la molécula misma del silicato.

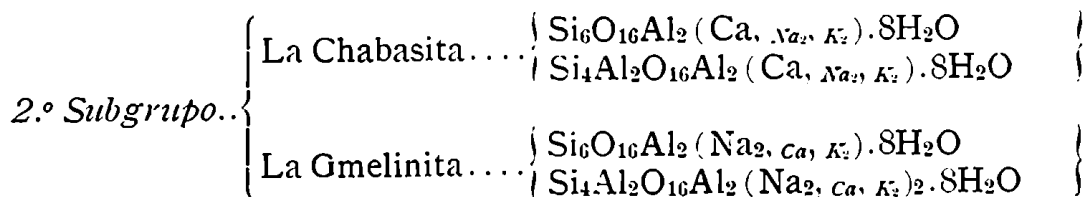
5.^o Grupo. — Sales básicas del ácido polisilícico. Pertenecen a este grupo un mineral raro, la Inesita; se acepta que la mitad de su contenido en agua forma parte de la molécula del silicato — su fórmula es la siguiente:



6.^o Grupo. — Sales neutras del ácido polisilícico.

Pertenecen a este grupo:





Rinne ha demostrado que una parte del agua de las diferentes variedades de Desmina o de cualquier mineral de este grupo es eliminada por calefacción, pero no se nota ningún límite neto entre las diferentes partes del agua que se evapora. Aceptando que toda el agua evaporada es agua de cristalización, resulta que los minerales de este grupo son hidratos de silicatos, análogos a los feldespatos, pues basta duplicar la fórmula de la Albita y reemplazar Na_2 por Ca y añadir $6\text{H}_2\text{O}$ para obtener una variedad de Desmina.

Otras variedades de Desmina poseen un contenido menor en ácido silícico, a consecuencia de la agregación isomorfa de un silicato que se obtiene reemplazando Si_2 por (Al_2Ca) en la fórmula de la Albita cálcica.

En la Filipsita hay un reemplazo parcial del Ca por el Na_2 y K_2 que en ciertas variedades predominan estos últimos.

En los minerales Harmotoma y Wellsita, isomorfos con la Desmina y la Filipsita, se agrega al Ca, Na_2 y K_2 , el Ba, el cual predomina en la Harmotoma cuya composición corresponde a una mezcla de ambos silicatos en la proporción de 3:1 (como las Desminas más pobres en silicio o las Filipsitas ricas en silicio) mientras que en la Wellsita la proporción de Ba es menor en comparación con el Ca y la proporción de ambos silicatos es de 2:3. También en la forma cristalina se nota una semejanza bien marcada, especialmente en las formaciones gemelas.

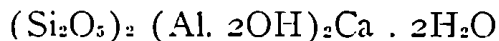
En el segundo subgrupo de las zeolitas con $8\text{H}_2\text{O}$, se notan las mismas analogías químicas, las mismas relaciones que en el primer subgrupo. Así, las diferentes variedades de Chabasita se consideran como mezclas isomorfas de hidratos de feldespatos siendo el Ca el reemplazante de los alcalis Na_2 y K_2 .

No se nota ninguna relación entre el contenido en alcalis y el aumento del contenido en ácido silícico y en agua, porque se encuentran Chabasitas con mayor cantidad en alcalis en las que tienen mucho silicio como en las que tienen poco.

La forma cristalina de estas mezclas es aparentemente escalenoédrica trigonal, pero en realidad son cristales triclinicos, de modo que, presentan una cierta analogía cristalográfica con los feldespatos.

7.º Grupo. — Sales básicas del ácido polisilícico.

A este grupo pertenece la Laumontita, que es una sal básica del ácido disilícico ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$) y pierde la mitad de su contenido en agua recién a temperatura del rojo — su fórmula es la siguiente:



3. — Estructura química.

En lo concerniente a la estructura química de las zeolitas, varios experimentadores han propuesto diferentes fórmulas de constitución basándose en su comportamiento respecto a la acción de la temperatura.

De los ensayos hechos por Damour, Hersch y otros autores, sobre el contenido en agua de las zeolitas, Clarke y W. y D. Asch consideran que esta puede presentarse como agua de cristalización, como agua de constitución y como agua ácida y básica. Clarke propone las siguientes fórmulas de estructura para la:

1. — Laumontita:



2. — Tomsonita:



En este mineral debe ser considerada como agua de constitución los $\frac{1}{7}$ del agua total.

3. — Hidronefelita:



4. — Heulandita:



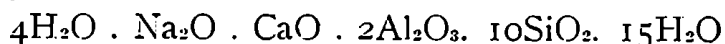
5. — Epistilbita:



Según el mismo autor esta zeolita debe tener la misma composición que la Heulandita, diferenciándose solamente en el agua que se encuentra más fuertemente combinada.

6. — Stilbita: Tiene la misma composición que la Epistilbita y la Heulandita.

7. — Faujasita:



8. — Scolecita:



9. — Foresita:



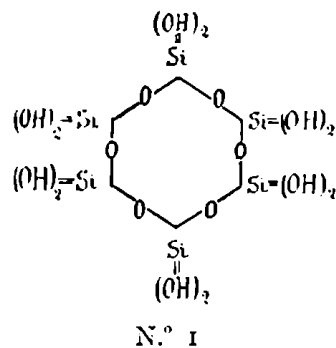
10. — Natrolita:



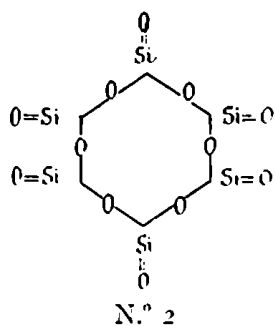
W. y D. Asch ⁽¹⁾ han emitido una nueva hipótesis sobre la estructura química de los feldespatos en general, constituyendo dos nuevas agrupaciones en forma de anillo, denominadas por ellos con el nombre de *Hexita* y *Pentita*.

Brevemente expondré las bases de esta teoría para poder de este modo dar a entender las fórmulas de constitución de las Zeolitas.

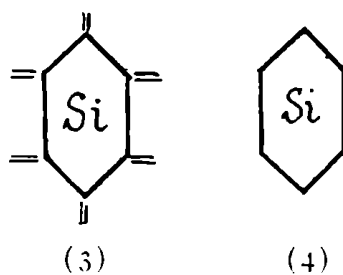
Reuniendo en forma de anillo seis moléculas de $\text{Si}(\text{OH})_4$, eliminando seis moléculas de H_2O y conservando la tetravalencia del silicio, obtenemos el siguiente esquema



que por ulterior eliminación de seis moléculas de agua nos da

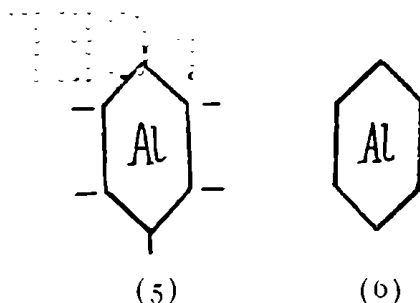


que podemos escribirlos en forma abreviada según los símbolos 3 y 4 respectivamente

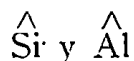


De un modo análogo obtenemos símbolos iguales para el aluminio, partiendo de seis moléculas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ es decir:

(1) *Die Silicate*. — W. y D. Asch (1911).



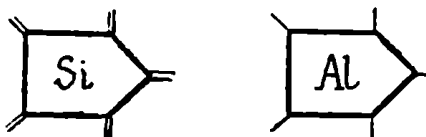
W. y D. Asch designan con el nombre de *Hexitas* a los símbolos 4 y 6 y consideran los $\text{Si}(\text{OH})_4$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ como hexitas de silicio y aluminio. A estos últimos los designa con los signos siguientes:



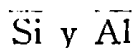
y denominan *hidro-hexitas* a los hidratos $(6\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2)$, $(4\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2)$, $(3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3)$, etc.

Los mismos autores constituyen otros grupos que los denominan *Pentitas* porque parten de 5 moléculas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ ó de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con eliminación de 5 moléculas de agua.

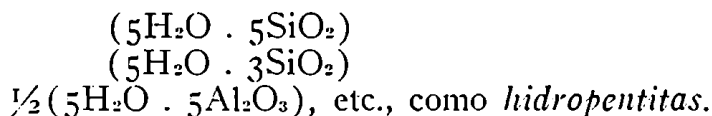
Los representan con los siguientes símbolos:



y a las pentitas de silicio y aluminio, es decir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ y de $\text{Al}(\text{OH})_3$ con los signos siguientes:



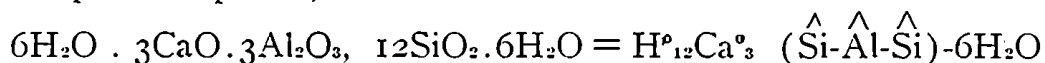
y a los hidratos:



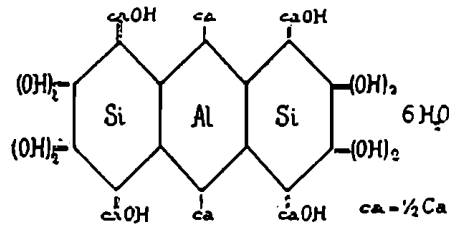
No entraré a dar mayores detalles sobre esta teoría, en lo que respecta a las posibles combinaciones entre las diferentes clases de hexitas y pentitas, constituyendo moléculas complejas, ni tampoco sobre los casos de isomería, pues no corresponden al objeto del presente trabajo.

Solamente haré notar, con W. y D. Asch, la relación de estas fórmulas de estructura con las de Clarke, tomando como ejemplos un cierto número de zeolitas.

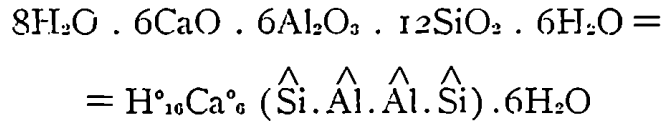
Así, si tomamos la fórmula de la Laumontita dada por Clarke, y la multiplicamos por $\frac{3}{2}$, resulta



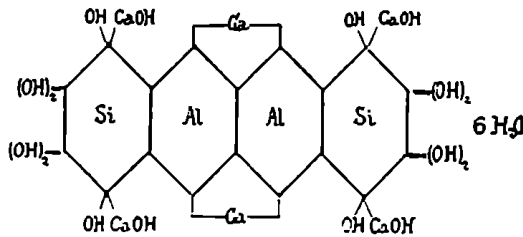
que desarrollada según la concepción de W. y D. Asch nos da la siguiente fórmula de estructura



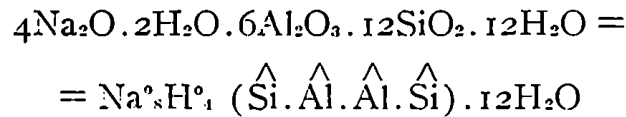
Pasando a la de la Tomsonita, multiplicada por 2, resulta:



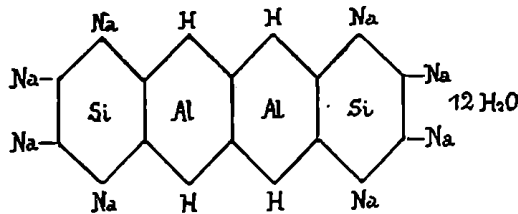
o sea



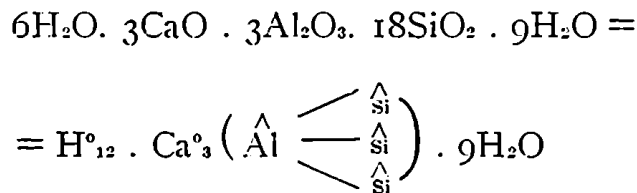
La fórmula de Clarke de la Hidronafelita, multiplicada por 4, nos da:



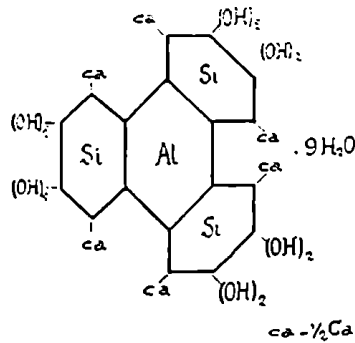
o sea



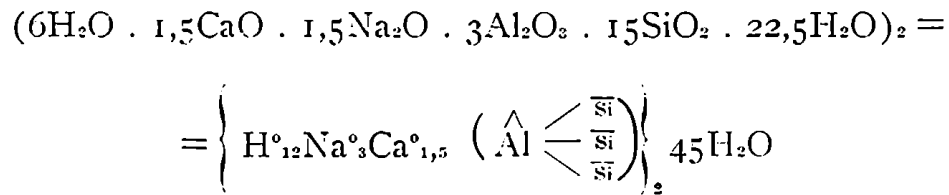
La de la Heulandita, multiplicada por $\frac{3}{2}$ nos da la siguiente fórmula de Asch.



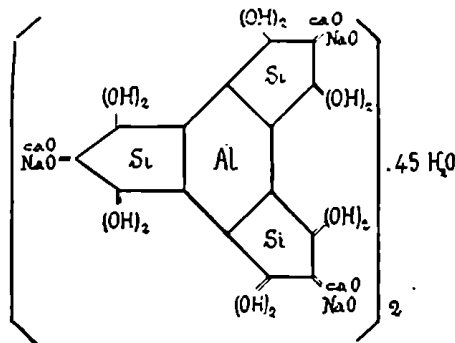
o sino



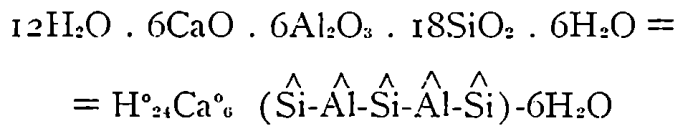
La fórmula de Clarke de la Faujasita, multiplicada primeramente por $\frac{3}{2}$ y luego por 2, nos lleva a la siguiente expresión:



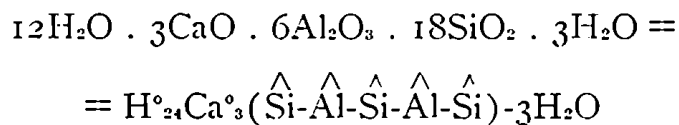
o sino



La de la Scolecita, multiplicada por 3 nos da:



Y la de la Foresita, multiplicada por 3 nos da:

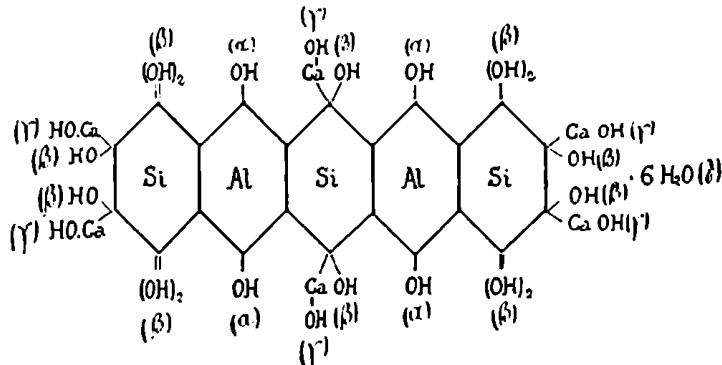


cuyas fórmulas desarrolladas son del todo análogas a la de la Hidro-nefelita.

El agua de las zeolitas puede presentarse como agua de cristalización (δ) y como agua de constitución (α , β , γ) esta última puede ser a su vez agua básica (γ) y agua ácida (α y β).

El agua ácida (α . y β .) puede ser de naturaleza diferente, una cierta porción del oxhidrilo puede estar combinada con las hexitas y pentitas de aluminio y la otra con las de silicio.

En el siguiente esquema correspondiente a la Scolecita, las diferentes clases de agua están marcadas con letras griegas.



La fórmula de la Natrolita, multiplicada por 6, conduce a una expresión que está en contradicción con la teoría de Asch, puesto que a la relación de $Al_2O_3 : Si O_2 = 1 : 3$, le corresponde un máximo de 12 R_2O y la fórmula resultante contiene solamente 6 R_2O como puede observarse en la expresión de esta zeolita:



Esta anomalía no puede oponerse como objeción a la teoría de W. y D. Asch, puesto que el mismo Clarke declara que el carácter del agua de esta zeolita es aún dudoso, debido a que no se ha podido determinar con exactitud. Esta teoría adquiere un valor importante porque la han generalizado a todos los silicatos en general y han podido confirmar la existencia de las cuatro clases de agua en un buen número de silicatos de aluminio hidratados (Zeolitas).

En resumen, la presente teoría o hipótesis sobre la estructura química de los silicatos, con los estudios de isomería de Werner sobre los compuestos de cobalto, níquel, platino y cromo, constituye una de las muchas tentativas efectuadas con el objeto de establecer una teoría general de la constitución química, agrupando en una sola categoría los compuestos orgánicos e inorgánicos, en la cual cada uno de estos compuestos serían casos particulares.

No solamente W. y D. Asch consideran las moléculas de estos complejos en el plano, sino también en el espacio, formando una estereoquímica de las hexitas y pentitas. ⁽¹⁾

(1) Loc. cit., pág. 246.

CAPITULO II

Determinación cuantitativa de materias colorantes.

a) — Estudio general.

En la industria, la determinación cuantitativa de materias colorantes se efectúa por dos métodos generales: ya sea aplicando el colorímetro o comparando fibras teñidas con otras tomadas como tipo.

En estos últimos años se han efectuado un gran número de trabajos relacionados al dosaje de los colorantes, muchos de ellos con resultados muy prácticos y satisfactorios. En lo que sigue, daré un breve resumen histórico de los diferentes métodos propuestos para dicho fin.

En la determinación cuantitativa de las materias colorantes se presenta un grave inconveniente, es que los productos vendidos por las diferentes fábricas no corresponden generalmente a las fórmulas químicas indicadas en las tablas, son casi siempre o en su mayor parte, mezcla de dos o más colorantes pulverizados y con un buen número de impurezas provenientes de la misma preparación. Además, se encuentran colorantes adicionados de sustancias minerales, como sulfato de sodio, cloruro de sodio, de zinc, etc., y de sustancias orgánicas como almidón, dextrina, etc.

De la simple exposición anterior puede deducirse que los métodos empleados para dosar los colorantes, ya sean químicos o físicos, darán resultados arbitrarios, pues son pocos los colorantes que se presentan en el comercio bien cristalizados, puros y que corresponden a fórmulas químicas bien definidas.

Ciertos colorantes de gran valor en la industria poseen un buen número de métodos de dosaje como el índigo ⁽¹⁾, la cochinilla y el car-

(1) Rawson. — *Chem. News*, 1885, 255. Hönig. — *Zeit. f. a. Chemie*, 1891, 110. Schneider. — *Zeit. f. anal. Ch.*, 34, 347. Brandt. — *Rev. int. d. falsif.*, 10, 130. Brylinsky. — *Rev. Mat. Col.*, 1898, 52. Owen. — *Jour. Amer. Ch. Soc.*, 1889, 178. Wangerin y D. Voelender. — *Rev. Mat. Col.*, 1903, 79. Moehlau y Zimmermann. — *Rev. Mat. Col.*, 1903, 212. Binz-Kufferrath. — *Rev. Mat. Col.*, 1903, 281.

mín ⁽¹⁾, cuya determinación está basada en fenómenos de oxidación por el permanganato de potasio o en fenómenos de reducción por el hidrosulfito de sodio o en otras propiedades.

Rawson ⁽²⁾ fué el primero que ideó el método de dosar un colorante por otro colorante; así propuso determinar el azul de noche con una solución de amarillo naftol S.

Roy y Appleyard completaron el estudio anterior, indicando que el amarillo naftol podía ser reemplazado por el ácido pícrico y encontraron que una molécula de azul de noche precipita una molécula de ácido pícrico.

G. Ullmann ⁽³⁾ propuso dosar las materias colorantes básicas por una solución de tanino y de antimonio que dan lugar a la formación de lacas muy poco solubles en agua. Al mismo tiempo empleaba el mismo método para dosar el tanino y sales de antimonio que servían como mordientes. Tomaba como indicador una solución de hierro hasta que una gota del líquido filtrado diera coloración azul negra. (Vertía la solución de tanino sobre el colorante).

Este método no dió resultado satisfactorio, pues el líquido filtraba lentamente, las lacas formadas eran ligeramente solubles en agua y el fin de la reacción era difícil de determinar, porque la misma laca daba una coloración con la sal de hierro.

En 1901, A. Seyewetz en su tesis inaugural, estudió las condiciones en las cuales los colorantes ácidos pueden ser precipitados por los colorantes básicos.

Hizo notar que el precipitado que se forma en la reacción de un colorante ácido sobre un básico es de naturaleza salina y depende del carácter del colorante. Comprobó que un colorante básico fuerte, puede formar combinaciones poco solubles en agua con un colorante ácido de carácter débil y viceversa, un colorante con carácter ácido fuerte, con uno básico débil.

Comprobó experimentalmente que estas combinaciones poco solubles en agua no se forman, cuando se reemplaza uno de los colorantes por un compuesto no colorante, aunque contenga igual carácter ácido o básico.

Empleó para comprobar esto último, la auramina como colorante básico y el picrato de amonio como colorante ácido. En lo que sigue expongo los resultados obtenidos por Seyewetz sobre el carácter de las sustancias empleadas.

1.º Compuestos aromáticos que contienen uno o más grupos ácidos idénticos como CO.OH, OH, SO₃H, NO₂, CO-CO, no precipitan con la auramina.

2.º Compuestos aromáticos que contienen dos o más grupos ácidos

(1) Löwenthal. — *Zeit. f. anal. Ch.*, 1877, 179.

Penny. — *Journal f. Prakt. Ch.*, 71, 119.

(2) *Journal Soc. Dyers et colourists.*, 1888, pág. 82.

(3) *Chem. Zeit.*, 1889, 1014.

diferentes, pueden formar combinaciones con la auramina, poco solubles en agua.

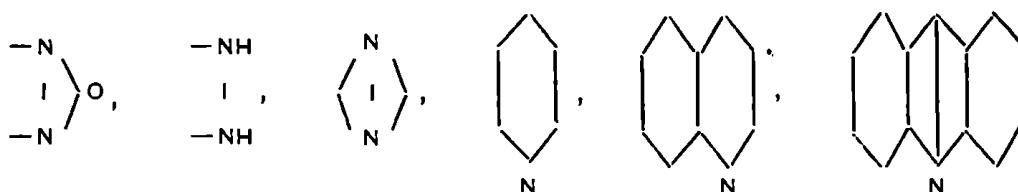
3.º No solamente los compuestos no colorantes, que contienen una o más agrupaciones amidógenas sustituidas en su molécula grasa o aromática, sino también aquellos compuestos que contienen los residuos básicos



no dan precipitado con el picrato de amonio.

4.º La presencia de un solo grupo amidógeno sustituido en el núcleo aromático, conteniendo $-\text{N} = \text{N}-$, es suficiente para conferir al compuesto la propiedad de precipitar el picrato de amonio.

5.º Compuestos aromáticos no colorantes que contienen uno de los residuos siguientes:



no precipitan con el picrato de amonio.

6.º Cuando se sustituyen grupos oxhidrilos y amidógenos en los compuestos aromáticos que no contienen grupos cromóforos, las sustancias resultantes no precipitan con el picrato de amonio, ni con la auramina.

7.º Los compuestos coloreados que contienen simultáneamente grupos OH y CO.OH o los dos a la vez con el grupo NH₂ no precipitan con la auramina, ni con el picrato de amonio.

8.º La presencia de un solo grupo SO₃H confiere al compuesto aromático que contiene grupos NH₂ propiedades comunes con las materias colorantes ácidas de precipitar la auramina.

Puede deducirse de estas conclusiones, que el grupo cromóforo de un colorante, debe intervenir en la mayor parte de los casos en los cuales se producen combinaciones poco solubles en agua — por la presencia de colorantes básicos o ácidos — por lo tanto es una propiedad característica de las materias colorantes. ⁽¹⁾

Posteriormente ⁽²⁾ estudió cuantitativamente este fenómeno de precipitación, partiendo de un colorante puro y bien cristalizado, la fuchsina.

Comprobó que el Cl de la fuchsina cambia con el H, K, Na, y NH₄ de los colorantes ácidos y que una molécula de fuchsina reacciona con una o más moléculas del colorante ácido. Así:

a) Derivados nitrados, con NO₂ y OH, reaccionan en proporciones equimoleculares.

(1) *Comp. Rend.*, I. 842, 1910.

(2) *Comp. Rend.*, I, 1770, 1910.

b) El amarillo naftol S. se combina con dos moléculas de fuchsina por la presencia de SO_3H y NO_2 .

c) La hexanitrodifenilamina se combina con una de fuchsina aunque contenga 6NO_2 .

d) Las ftaleinas reaccionan en la proporción de dos moléculas a una de fuchsina, parece que el OH y CO.OH participan de igual modo.

e) Los derivados del ácido rosólico, reaccionan diferentemente. Así, el ácido pararosólico, una molécula con una de fuchsina; el violeta al cromo, una a tres; el azul al cromo, una a una.

f) Los colorantes oxiquinónicos (alizarina, rojo alizarina S, azul de alizarina, etc.), reaccionan con una molécula de fuchsina.

Basándose en los trabajos de Seyewetz, Pelet y Garuti ⁽¹⁾ han establecido un método de dosaje volumétrico, de algunas materias colorantes básicas.

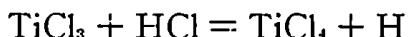
W. Redard ⁽²⁾, M. E. Francillon ⁽³⁾ y E. Gilliéron ⁽⁴⁾ contribuyeron a los estudios de estos dos últimos investigadores.

Los mismos autores han propuesto un nuevo método de dosaje empleando una solución de iodo y yoduro de potasio. ⁽⁵⁾

Posteriormente W. Vaubel y E. Bartlett ⁽⁶⁾ extendieron el método de Pelet y Garuti al dosaje de otros colorantes, especialmente a los compuestos azóicos y determinación de los grupos OH, NH_2 , SO_3H , empleando el azul de metileno. También determinaron la relación molecular de estos compuestos.

Teniendo en cuenta, la propiedad del TiCl_3 de transformar en leucoderivados un gran número de materias colorantes azóicas, E. Knecht ⁽⁷⁾ propuso dosarlas aprovechando esta reacción.

La reducción está basada en la siguiente ecuación:



que es más precisa que aquella del cloruro estannoso.

Generalizó este método al dosaje de los compuestos azóicos, del indigo ⁽⁸⁾ del grupo del trifenilmetano y azul de metileno ⁽⁹⁾ y últimamente a la determinación de la fuchsina, violeta cristalizado, verde de malaquita, tolosafranina, indoína, eosina A, rodamina B, etc. ⁽¹⁰⁾

Finalmente citaré los trabajos de A. E. Noelting y de A. Fider ⁽¹¹⁾

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, pág. 1904. — *Rev. Mat. Col.*, 1905, pág. 33.

(2) *Disertación, Lausanne*, 1904.

(3) *Disertación, Lausanne*, 1906.

(4) *Disertación, Lausanne*, 1906.

(5) *Bull. Soc. Vaudoise des Sc. Nat* N.º 158, 1907, p. 30.

(6) *Zeit. f. Farben Chemie*, 1906, 21. — *Rev. Mat. Col.*, 1906, 111.

(7) *Berl. Ber.*, 1901, 166 y *Rev. Mat. Col.*, 1903, 109.

(8) *Rev. Mat. Color*, 1903, 279.

(9) *Rev. Mat. Color*, 1904, 164.

(10) *Rev. Mat. Color*, 1905, 51.

(11) *Rev. Mat. Color*, 1903, 280.

sobre el dosaje volumétrico de los taninos comerciales por medio de una solución de azul de metileno.

b) — Estudio en particular de los métodos principales.

Los diferentes métodos de dosaje de materias colorantes, pueden dividirse en dos grandes grupos:

- 1.º) *Físicos.*
- 2.º) *Químicos.*

Entre los primeros pueden citarse los basados en la colorimetría simple y los basados en la espectrofotometría.

Los métodos físicos dan buenos resultados siempre que las materias colorantes no sufran alteraciones en su color, es decir, que cambien de tono a causa de ciertas acciones químicas (acidez o alcalinidad) del cuerpo adsorbente o de las sustancias a teñir.

Además, en muchos casos, estos métodos ópticos dieron resultados falsos, como lo ha comprobado Pelet-Jolivet en ciertos colorantes, por ejemplo: en el violeta cristalizado.

El método espectrofotométrico da resultados más precisos que el colorimétrico simple, siempre que las materias colorantes no sufran alteraciones químicas en su color.

Pasando al estudio de los métodos químicos, podemos dividirlos en cinco grupos:

- a) Volumétrico por reducción con $TiCl_3$ (Knecht).
- b) Volumétrico por reducción con hidrosulfito de sodio.
- c) Volumétrico por solución de iodo (Pelet y Garuti).
- d) Volumétrico por precipitación entre un colorante básico y un ácido (Walker, Appleyard, Biltz, Seyewetz, Pelet y Garuti).
- e) Determinación de funciones o elementos químicos.

a) — Método de Knecht (1)

Se hace actuar una solución ácida de tricloruro de titanio sobre los compuestos azóicos, estos colorantes se reducen con suma facilidad, pasando a leucoderivados. Para cada grupo azóico se necesitan 4 moléculas de tricloruro de titanio. Para que este método pueda usarse es necesario, que los compuestos azóicos estén en solución o que puedan transformarse en compuestos solubles al ser tratados por SO_3H_2 (sulfonación), siempre que no produzca descomposiciones. En aquellos

(1) *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 36, 166, 1549, (1903) — 37, 1862, 3476, (1904) — 38, 3318, (1905).

casos en que el ácido clorhídrico no precipita al colorante, este mismo sirve de indicador.

El dosaje se efectúa introduciendo la solución valorada del $TiCl_3$ en la solución hirviente y fuertemente clorhídrica del compuesto azóico, durante la reducción se hace pasar una corriente de CO_2 para impedir la reoxidación. Se da por terminada la reacción cuando la solución es decolorada.

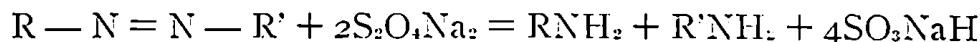
En algunos azoderivados, del grupo de la benzidina o de otras bases análogas, la reducción es lenta por la poca solubilidad del azóico en ácido clorhídrico, y además, el fin de la reacción no es bien neto.

En estos casos se aconseja añadir un exceso de la solución reductora al azóico en ebullición, continuar el pasaje de la corriente de CO_2 y dosar el exceso de $TiCl_3$ con una solución de alumbre férrico.

Para establecer el título de una solución de $TiCl_3$, se emplea una solución valorada de sal férrica. A la solución férrica se agrega la de $TiCl_3$, usando como indicador el CSNK. El indicador se agrega recién al final de la reacción o sino por medio de gotas sobre papel de CSNK. La solución de $TiCl_3$ se prepara reduciendo una solución ácida de $TiCl_4$ por estaño, decantando la mayor parte de ella después de la reducción y precipitando el Sn disuelto por medio de una corriente de SH_2 .

b) — Método de reducción con hidrosulfito de sodio de E. Grandmougin y E. Havas. (1)

La reacción que sirve de base a este método es la siguiente:



Es aplicable a los colorantes azóicos. La solución de $S_2O_4Na_2$ debe ser alcalinizada, porque en medio neutro, el hidrosulfito se oxida con rapidez, en un medio alcalino se conserva 4 a 5 horas sin que el título de la solución varíe de un modo apreciable. Se acidula con HCl la solución del azóico y se hierve, luego se enfría rápidamente con hielo y se agrega la solución del hidrosulfito hasta decoloración. Debe operarse en una atmósfera de gas de alumbrado o de CO_2 . Este método dió buenos resultados con el orange II, crisoína, rojo sólido, etc.

c) — Método Pelet-Garuti con una solución de iodo.

El ioduro de potasio tiene la propiedad de precipitar un cierto número de materias colorantes básicas de las soluciones de sus clorhidratos.

Los precipitados que se forman son generalmente pardo oscuros, son poco solubles en agua, son constituidos por los iodhidratos del colorante empleado; algunos de estos compuestos se han obtenido al estado cristalino, como el de fuchsina, estudiado por E. Fischer.

(1) *Revue des matières colorantes*. (193), 1913, 15.

Entre los colorantes básicos que precipitan por una solución de ioduro de potasio podemos citar: las fuchsinas, las safraninas, el azul de metileno, el punzó de xilidina, la crisoidina, el violeta cristalizado, la rodamina, la vesuvina, el azul Nilo y el rojo de Magdala.

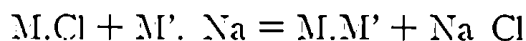
Reemplazando el ioduro de potasio por una solución de iodo en ioduro de potasio, se obtiene un precipitado más denso, más oscuro y muy poco soluble.

Aprovechando esta propiedad particular de ciertas materias colorantes, Pelet y Garuti efectuaron ensayos cuantitativos. Operaron del siguiente modo: 1.º emplearon una solución de iodo y ioduro de potasio valorada con una de arsenito sódico; 2.º vertían la solución de iodo en la del colorante y por medio del papel almidonado o del engrudo de almidón determinaban el fin de la reacción; y 3.º han observado que en solución neutra, la precipitación es casi siempre total (fuchsina) y que en presencia de alcohol y de ácido, la precipitación es incompleta.

Con la fuchsina, safranina, azul de metileno y crisoidina, el método del KI₃ dió buenos resultados, pero no con la vesuvina y las auraminas. En el caso de la safranina, recomiendan verter la solución del colorante sobre la de iodo.

d) — Método Seyewetz-Pelet-Garuti. — Precipitación entre un colorante ácido y un colorante básico. (1)

Este método está basado en la siguiente ecuación:



en la cual, M representa el radical de un colorante básico y M' el radical de un colorante ácido; la laca MM' es menos soluble que los colorantes empleados; su solubilidad es disminuída por la presencia de cloruro de sodio formado.

Generalmente, la laca formada no es completamente insoluble en el agua, pero operando en iguales condiciones de precipitación, los resultados que se obtienen son relativamente exactos.

Los dosajes deben hacerse en medio acuoso y exactamente neutro y además no debe usarse alcohol, pues puede solubilizar la laca formada, siempre que no produzca el efecto contrario.

El modo operatorio general es el siguiente: en un vaso de precipitación se introducen 20 a 25 cm³ de la solución a dosar, luego se agrega gota a gota, por medio de una bureta, la solución del colorante de carácter contrario, convenientemente elegido.

Cuando se observa que casi todo el colorante es precipitado y que el líquido que sobrenada está casi decolorado, se toma por medio de una varilla de vidrio una gota del líquido y se toca con ella en una hoja

(1) *Bull. Soc. Vaudoise des Sciences Nat.*, N.º 158, pág. 1-30, 1907.

de papel de filtro (papel número 575 de la casa Schleicher y Schüll); se observa que el precipitado formado queda en el centro de la gota y alrededor de ella se forma una aureola del colorante reactivo, siempre que se vierta el colorante ácido sobre el básico, pues los ácidos tienen la propiedad de difundirse con mayor rapidez que los básicos, estos permanecen en el centro de la gota. Se considera como punto final de la reacción, la aparición de una coloración débil del colorante ácido en la aureola.

Basándose en las tablas de Seyewetz y en las de Schultz y Julius, sobre la solubilidad relativa de los precipitados obtenidos empleando mezclas de colorantes ácidos y básicos, Pelet y Garuti pudieron dosar un cierto número de colorantes usando otros de caracter contrario.

Hicieron una verdadera selección de las materias colorantes a emplear como reactivos, pues muchas de las usadas dieron resultados muy poco exactos.

Así, probaron dosar el azul de metileno con el ácido pícrico, amarillo naftol S, punzó cristalizado, carminato de sodio, piramina B y brun algodón; de sus ensayos resulta que el punzó cristalizado dió muy buenos resultados, lo mismo que el amarillo naftol S y el ácido pícrico.

La safranina puede ser dosada por el amarillo naftol S y por el azul de Helvecia.

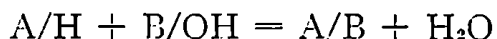
Las fuchsinas pueden ser dosadas por el azul alcalino y por el amarillo naftol S.

De mis ensayos sobre los dosajes efectuados en el laboratorio de la Facultad, he podido comprobar la exactitud relativa de estos métodos. Haré también notar que en muchos casos, el final de la reacción es difícil de distinguir en el primer momento, pero esto se subsana dejando secar el papel de filtro y observándolo a trasluz; con este artificio puede percibirse un exceso de $\frac{1}{10}$ de cm^3 y de $\frac{1}{20}$ de cm^3 de la solución del colorante reactivo, según la concentración, lo que da un error de 1 a 3 mmgr. % del colorante. Recomiendo que todos los ensayos se hagan dobles, anotando al lado de cada gota los cm^3 y décimos de cm^3 empleados y operando siempre con igual cantidad de solución a dosar, para poder obtener datos concordantes.

Con este método puede determinarse la pureza de un colorante, siempre que se parta de un colorante puro y bien cristalizado (ácido pícrico, amarillo naftol, fuchsina, etc.).

He ensayado el método de variación de la resistencia eléctrica para determinar el final de la reacción entre un colorante ácido y un básico, en reemplazo del método del toque.

Este método fué ideado por P. Dutoit y ensayado por E. Francillon. Está basado en el principio ya conocido, de que en la reacción:



el número de iones en soluciones es disminuído y la conductividad de una solución básica o ácida alcanza su mínimo, cuando está neutralizada exactamente.

Se usan generalmente electrodos colgantes y para medir la conductividad se emplea el puente de Kohlrausch-Ostwald.

En el vaso de conductividad se introduce una cierta cantidad de colorante a dosar, se determina luego su conductividad inicial, anotando solamente los mm. de la regla del puente, luego se agrega por medio de una bureta el colorante reactivo, determinando cada vez la conductividad, previa agitación.

Se observa primero una disminución de la conductividad hasta saturación completa, a partir de este punto permanece constante hasta una cierta cantidad empleada del reactivo-colorante y luego aumenta con nueva agregación de este último.

Se ha comprobado que el punto final marcado por la conductividad coincide con bastante aproximación con el del método de toque. Pero la exactitud del método del toque no es superada por la de la conductividad, pues para apreciar un mm. en al regla del puente de Wheastone, es necesario muchas veces 1 a 3 cm³ de la solución, lo que da un error bastante grande; además, influye muchísimo la concentración de las materias colorantes.

Este método puede tener aplicación en aquellos colorantes que presentan un final de reacción dudoso, a causa de la solubilidad parcial de las lacas formadas o a sus coloraciones casi iguales.

e) — Determinación de elementos y funciones químicas.

En aquellos colorantes que no pueden ser dosados por los métodos anteriormente citados, ya sea por su carácter ácido o básico poco pronunciado o por su insolubilidad en agua, nos queda como último medio, dosar ciertos elementos característicos que constituyen la molécula misma del colorante como Cl, Br, I, S, etc. o determinar ciertas funciones o agrupaciones características como NH₂, SO₃H, NH, N = N, NC, NO₂, CH₃, usando los métodos comunes de dosajes. ⁽¹⁾

(1) Meyer Hans. — *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.*

CAPITULO III

Estado de las materias colorantes en solución

Con el objeto de fijar si una materia colorante se disuelve formando una solución verdadera o una falsa solución (coloidal) se han aplicado diferentes métodos físicos-químicos, como la conductividad eléctrica, la difusión y las observaciones ultramicroscópicas para llegar a una clasificación exacta de estas clases de soluciones.

Existe hasta el presente una verdadera confusión en lo que respecta la naturaleza de estas soluciones, pues se tropieza con ciertos inconvenientes que son difíciles de subsanar.

Además de las contradicciones que se encuentran en las conclusiones de un autor con las de otro, respecto si una solución es o no coloidal, se presentan otros inconvenientes cuya eliminación es casi imposible en la práctica corriente, estos son: 1.º la dificultad de obtener un colorante puro, libre de sales o de productos extraños, y 2.º en ciertos colorantes no se conoce bien su fórmula, ni su constitución química, son factores todos que acompañados de la escasa relación entre los métodos empleados para esta clase de determinaciones, contribuyen a complicar cada vez más, la limitación del carácter de estas soluciones.

De las conclusiones que expongo a continuación, podrá notarse las contradicciones a que han llegado diferentes investigadores, referente al carácter de las soluciones de colorantes. Así, ciertos autores asimilan las soluciones de materias colorantes a electrolitos, basándose en las determinaciones de conductividad eléctrica de Miolati, Hantzsch; por el contrario, otros como Teague y Buxton, las consideran como falsas soluciones, teniendo en cuenta las observaciones ultramicroscópicas de Raehlmann y Michaelis y las medidas de presión osmótica de Kraft.

Las experiencias de Miolati ⁽¹⁾ sobre la conductividad eléctrica de las soluciones de materias colorantes conducen al siguiente resultado:

(1) *Berichte d. Deut. gess.*, XXVIII, 1696, (1895).

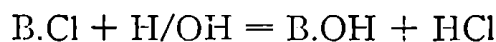
en las soluciones de colorantes básicos como la fuchsina, fenosafrarina, azul de metileno y otros derivados del trifenilmetano, puede admitirse en solución suficientemente diluida una disociación completa en dos iones, uno inorgánico, Cl, y otro orgánico de composición compleja.

Las determinaciones ebullioscópicas de A. Haller y de P. Th. Müller ⁽¹⁾ efectuadas con la fuchsina y el violeta cristalizado, mostrarían que estos colorantes no son electrolitos, pero ulteriores ensayos de Miolati en la determinación del peso molecular de la fuchsina y de otros colorantes por medio de la ebullioscopia, demuestran que estos se comportan como electrolitos, lo que está de acuerdo con las experiencias de conductividad del mismo autor.

Los resultados obtenidos por Hantzsch ⁽²⁾ y por I. Vignon ⁽³⁾ comprueban las conclusiones de Miolati; admiten que los colorantes básicos se disocian en dos iones y que los ácidos se comportan como verdaderos electrolitos.

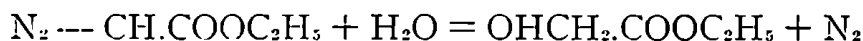
Pasando a los estudios de Pelet-Jolivet y de A. Wild ⁽⁴⁾ sobre la conductividad eléctrica de las soluciones de colorantes, estos autores obtienen resultados análogos a los de Miolati y Hantzsch. Las medidas de la conductividad eléctrica de la fuchsina y del azul de metileno, permiten considerar estos colorantes en solución acuosa, como disociados en dos iones, uno inorgánico (Cl) y otro orgánico (p. rosanilina y tetrametilitionina respectivamente).

Según los mismos autores podría emitirse la hipótesis que los colorantes básicos serían hidrolizados en solución acuosa, según la ecuación siguiente:



Las investigaciones hechas del ión H libre, por el método de Brédig ⁽⁵⁾ dieron resultados negativos.

Este método está basado en la catálisis del éter etildiazoacético por los iones H



Hicieron una serie de ensayos comparativos de catálisis con los ácidos (HCl, etc.), agua destilada y fuchsina. La solución de fuchsina permaneció completamente indiferente con el éter diazoacético. La reacción es muy sensible, el ácido clorhídrico a un volumen de 10.000 desprende 5,1 cm³ de gas en media hora, mientras que la solución de fuchsina (a un volumen de 200) y el agua destilada no desprendieron ninguna cantidad apreciable. Podemos deducir que la solución de fuch-

(1) *Comp. Rend.*, (120), 410.

(2) *Ber. der Deut. gess.*, XXXIII, 278, 752, (1900).

(3) *Bull. Soc. Ch.*—T. I, 274 (1907).

(4) *C. R.* (2), 683, (1908).—*Bull. Soc. Vaud. des Sc. nat.*, (165), 120.

(5) *Chem. Kinetik. des diazoessigesters*, Heidelberg (1907).

sina no contiene iones H y por consiguiente no se produce hidrólisis.

Respecto a los colorantes ácidos como el amarillo naftol y el punzó cristalizado al estado de ácido, sal de Na o de Mg se puede concluir que se comportan como verdaderos electrolitos y en soluciones diluídas son completamente disociados en sus iones.

Como tipo de colorante directo han elegido el rojo congo (sal de sodio); de sus determinaciones resulta que, debe considerarse como electrolito, aunque otras propiedades comprueben lo contrario. Estas determinaciones de conductividad no pueden ser muy precisas por la dificultad de obtener el colorante libre de toda impureza. Así, se comprobó con el ácido del rojo congo una conductividad eléctrica pequeña, que será debida a vestigios de electrolitos. Tampoco contiene iones H libres y no debe admitirse disociación alguna.

Simultáneamente a las determinaciones de conductividad, efectuaron observaciones ultramicroscópicas. Las soluciones empleadas fueron preparadas al 5 ‰ y examinadas al ultramicroscopio después de 15 días de haberlas preparado. ⁽¹⁾

Si se examina una solución verdaderamente coloidal, se observa en el campo del ultramicroscopio, una gran cantidad de micelas que se mueven rápidamente, pero el aspecto que presentan las soluciones de colorantes es muy diferente, unas contienen pocas micelas y otras presentan además de estas, unos cristalitos irregulares. Teniendo en cuenta estas observaciones, consideran como coloidal toda solución que contiene como mínimo cincuenta micelas por cada campo ultramicroscópico.

Resultó que las soluciones de fuchsina, roccelina, rojo congo, benzopurpurina, etc., presentan un número de micelas suficientes para considerarlas como coloidales. Resultados en contradicción con otras observaciones (conductividad eléctrica); así, el azul alcalino que no presenta micelas debería considerarse como electrolito o que forma una solución homogénea, pero según Teague y Buxton ⁽²⁾ sería coloidal; esta es una de las tantas contradicciones que se han presentado en esta clase de determinaciones.

Pelet-Jolivet y Wild, clasifican las soluciones de colorantes en coloidales, semicoloidales y no coloidales, y encuentran que son:

1.º *Coloidales*: fuchsina, roccelina, rojo congo y colorantes sustantivos.

2.º *Semicoloidales*: safranina, azul noche, crisoidina, rodamina GG, anisolina 3B, violeta cristalizado, punzó cristalizado, azul helvecia, orange II, verde brillante.

3.º *No coloidales*: azul de metileno, verde malaquita, eosina, fluoresceína, azul alcalino.

Según los mismos autores esta clasificación es provisoria, pues se encuentra en contradicción con muchas observaciones de Raelhmann

(1) *Ultramicroscopio, Reichert, ocul., 8, obj. 5.*

(2) *Zeit. f. Phys. Ch., 1907. — Koll. Zeit., III, 1908.*

y de Michaelis y conclusiones de Teague, Buxton, Freundlich, Neumann, Miolati y otros.

Generalmente, la mayoría de las soluciones colorantes adicionadas de soluciones salinas y estudiadas al ultramicroscopio, permiten verificar las reglas de coagulación de los coloides. Según la concentración se constata la formación de micelas y de granulaciones, en algunos casos, se nota un aumento de las micelas (fuchsina) y en otros, estas se ponen menos móviles y se depositan en forma de cristales irregulares.

A menudo, la adsorción de soluciones salinas puede provocar una reacción química que hace las observaciones más difíciles. La adsorción de sales que poseen un ión común aquel del colorante; por ejemplo, el BaCl_2 y el azul de metileno, disminuyen la solubilidad del colorante, lo que está en contradicción con las reglas de coagulación de los coloides.

L. Vignon ⁽¹⁾ divide en dos grupos las soluciones de colorantes, teniendo en cuenta su poder de difusión:

- 1.º Las que difunden.
- 2.º Las que no difunden.

Deduce de sus experiencias que el tipo químico de las materias colorantes no tiene influencia en la difusión; las materias colorantes de poder de difusión nulo, tienen una condensación molecular grande y se disuelven formando una solución coloidal, estos colorantes pertenecen al grupo de los colorantes sustantivos que se fijan sobre todas las fibras textiles por su atracción molecular (C. R. Feb. 1910).

En resumen, las materias colorantes, existen al estado disociado, algunas afectan el estado coloidal.

La adsorción de electrolitos por la acción de iones de signo contrario, favorecería el pasaje de las soluciones de colorantes al estado de falsa solución. Las materias colorantes en solución y que son disociadas forman iones de dimensiones desiguales; uno inorgánico (Cl, K, Na, etc.) que es siempre más pequeño que el ión orgánico, generalmente es muy grande (peso molecular 300). Estos iones serían los que intervendrían de un modo particular en los fenómenos de tinte.

Si las materias colorantes tienen la propiedad de tomar los estados extremos de las soluciones, deben pasar por estados intermediarios, estados moleculares asociados o amicrónicos.

Podemos con Pelet-Jolivet y Wild, llegar a la siguiente conclusión: "que no hay diferencia fundamental entre las soluciones verdaderas y las falsas soluciones, sino que existe un pasaje gradual de un estado al otro".

(1) C. R. I, 619. 1910.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO I

Sustancias adsorbentes y colorantes empleados

Los ensayos de adsorción de colorantes fueron efectuados con diez zeolitas provenientes de la casa Krantz, de Berlín. He elegido una o dos zeolitas de cada uno de los grupos establecidos por Groth; no he podido conseguir un mineral del 5.º grupo (Inesita).

Los nombres y procedencias de las zeolitas empleadas son los siguientes:

1.º Grupo..... { Tomsonita (Fassatal --- Tirol).
Hidronofelita.

2.º Grupo..... { Natrolita (Grosspriesen — Bohemia).
Scolecita (Teigarhorn — Islandia).

3.º Grupo..... — Analcima (Alpes Seiser — Tirol).

4.º Grupo..... { Apofilita (Alpes Seiser — Tirol).
Heulandita (Teigarhorn — Islandia).

5.º Grupo.....

6.º Grupo..... { Desmina (Teigarhorn — Islandia).
Chabasita (Gable Station — Columbia Co. U. S. A.).

7.º Grupo..... — Laumontita (Plauen scher Grund — Dresde).

Además de las diez zeolitas, efectué ensayos de fijación de materias

colorantes con dos clases de arena y una muestra de loess pampeano. La muestra de arena número 1 corresponde a una arena extraída de la tierra pampeana y levigada con el aparato de Schöne, corresponde a un diámetro de 0,mm.05 — 0,mm.01.

La muestra número 2 corresponde a una arena total, extraída de la tierra pampeana y desprovista de arcilla. La muestra del loess pampeano fué pulverizada previo lavaje con agua y desecación. Su composición química es la siguiente: ⁽¹⁾

Agua a + 120°	%	4,32
Pérdida al rojo	»	3,38
SiO ₂	»	62,70
Al ₂ O ₃	»	15,00
Fe ₂ O ₃	»	6,00
Mn ₃ O ₄	»	0,60
Ca O	»	2,80
Mg	»	1,00
K ₂ O	»	1,80
Na ₂ O	»	1,40
Cl	»	0,02
S O ₃	»	vestigios

Las zeolitas empleadas fueron pulverizadas y pasadas por el tamiz de 900 mallas/cm².

Las materias colorantes empleadas provienen de las casas T. Schuchardt, Grübler y Merck. He tratado siete materias colorantes, de las cuales cuatro con caracter básico y las otras tres con caracter ácido.

Básicas

Azul metileno (Grübler)
 Safranina T (Schuchardt)
 Fuchsina (Schuchardt)
 Fuchsina nueva (Schuchardt)

Acidas

Acido pícrico (Merck)
 Amarillo naftol S (Schuchardt)
 Fuchsina ácida (Schuchardt)

(1) Las muestras de arena y del loess me han sido cedidas por el doctor F. Bade.

CAPITULO II

Ensayos con agua destilada

He creído conveniente determinar la cantidad de mineral soluble en el agua y al mismo tiempo la conductividad eléctrica del agua, puesta en contacto con las zeolitas.

Para estos ensayos he operado del modo siguiente:

Introducía en frascos de tapón esmerilado cinco gramos de cada una de las zeolitas y agregaba 100 cm³ de agua destilada, colocaba los frascos en un termóstato a la temperatura de 32°, agitaba dos o tres veces por día; al tercer día retiraba una parte para determinar residuo, otra para conductividad eléctrica y lo restante para tomar la reacción del agua.

Los resultados obtenidos van consignados en el siguiente cuadro:

SUSTANCIA ADSORBENTE	Conductividad eléctrica específica a 32° = $K \times 10^{-7}$	Cantidad de mineral soluble en agua en 100 cm ³	REACCIÓN
Analcima (1).....	1227	0,0049	Con tornasol = muy débilmente alcalina. Con fenolftaleína = id. id. id.
Apofilita (2).....	2103	0,0023	Con tornasol = débil alcalina. Con fenolftaleína = alcalina.
Chabasita (3).....	741,7	0,0100	Con tornasol = muy débilmente alcalina <(1). Con fenolftaleína = incolora.
Desmina (4).....	1101	0,0058	Con tornasol = débilmente alcalina. Con fenolftaleína = id. id. =(1).
Heulandita (5).....	1004	0,0043	Con tornasol = (3). Con fenolftaleína = (3).
Hidronefelita (6).....	763,2	0,0004	Con tornasol = (3). Con fenolftaleína = (3).

SUSTANCIA ADSORBENTE	Conductividad eléctrica específica a 32° = $K \times 10^{-7}$	Cantidad de mineral soluble en agua en 100 cm ³	REACCIÓN
Laumontita (7).....	918,1	0,0026	Con tornasol = (4). Con fenolftaleína = (4).
Natrolita (8).....	1294	0,0045	Con tornasol = débilmente alcalina. Con fenolftaleína = alcalina entre (1) y (3).
Scolecita (9).....	773,4	0,0052	Con tornasol = (3). Con fenolftaleína = (3).
Tomsonita (10).....	1308	0,0021	Con tornasol = muy débilmente alcalina. Con fenolftaleína = (1).

De los datos obtenidos no se puede deducir ninguna relación, entre la conductividad eléctrica del agua, puesta en contacto con las zeolitas y su constitución química. Solamente podemos deducir que la cantidad tan pequeña del mineral que se disuelve en agua no podrá influir en los ensayos con materias colorantes.

CAPITULO III

Fijación de materias colorantes

1.º — Disposición de las experiencias.

Todos los ensayos se efectuaron en iguales condiciones, es decir, introducía 5 gr. de cada una de las zeolitas en frascos esmerilados y agregaba a éstos 100 cm³ de la solución del colorante; agitaba dos veces por día y los mantenía a una temperatura constante (32°) durante tres días, dejaba de agitar al final del segundo día para que el mineral se depositara; simultáneamente efectuaba los ensayos con la arena número 1 o número 2 y con el loess pampeano.

Después del tercer día, retiraba por decantación con una pipeta, una cierta cantidad para determinar la conductividad eléctrica después de la adsorción y otra parte para determinar la cantidad de materia colorante en solución.

2.º — Dosaje de materia colorante.

El método empleado para determinar materias colorantes fué el de precipitación o método del toque de Seyewetz-Pelet-Garuti.

Los dosajes de materias colorantes no adsorbidas o fijadas, fueron efectuados sobre 10 cm³ de la solución decantada; las determinaciones se hicieron dobles para mayor exactitud.

3.º — Determinación de la conductividad eléctrica.

En todas las experiencias se determinó la conductividad eléctrica de las soluciones de materias colorantes antes y después de la fijación. El aparato empleado fué el puente de Kohlrausch-Ostwald y el vasito de conductividad era constituido por tubo ensayo corto (vidrio de Jena) con electrodos de forma circular.

4.º — Resultados de las experiencias.

Trataré cada uno de los colorantes por separado.

a) COLORANTES BÁSICOS

AZUL DE METILENO.

En los ensayos efectuados con este colorante no he notado ningún fenómeno extraño; solamente haré notar que con la Apofilita, el azul de metileno variaba de tono tomando un color azul violáceo, debido probablemente a la reacción alcalina que comunica este mineral, al agua puesta en contacto con él.

El azul de metileno fué dosado con una solución de ácido pícrico de igual concentración para cada caso.

Los valores de la constante $1/\nu$ de la fórmula exponencial $x = \beta C^{1/\nu}$ se han obtenido en todos los casos combinando los valores encontrados de x y c , y eligiendo las concentraciones más convenientes. No se han combinado concentraciones próximas para que los valores de $1/\nu$ sean más exactos; si se hubiera combinado concentraciones próximas un error pequeño en los dosajes llevaría a resultados no concordantes de los valores de esta constante.

AZUL DE METILENO

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉC- TRICA ESPECIFICA a 32° = K × 10 ⁻⁶		Diferencia entre la conductividad Inicial y final
	en Moles	gr. %/100				C	X	Inicial	Final	
Analcima.....	M/50	6.390	639	600.9	29.1	2.78526	1.46389	2134	2199	65
	M/100	3.195	319.5	298	21.5	2.47422	1.33244	1256	1324	68
	M/125	2.548	254.8	235.3	19.5	2.37162	1.29003	1008	1021	13
	M/200	1.597	159.7	152.7	7	2.18384	0.84510	659.1	781.1	122
	M/250	1.278	127.8	121.8	6	2.08505	0.77815	516	598.9	82.9
Apofilita.....	M/50	6.390	639	600.9	29.1	2.78526	1.46389	2134	2189	55
	M/100	3.195	319.5	304.8	14.7	2.48402	1.16732	1256	1402	146
	M/125	2.548	254.8	241.3	13.5	2.38256	1.13033	1008	1131	123
	M/200	1.597	159.7	154.7	5	2.18040	0.69897	659.1	851.7	208.6
	M/250	1.278	127.8	125.8	2	2.09934	0.30103	516	711.7	205.7
Chabasita.....	M/50	6.390	639	413.8	225.2	2.61679	2.35257	2134	2155	21
	M/100	3.195	319.5	175	144.5	2.24304	2.15987	1256	1363	107
	M/125	2.548	254.8	95.8	159	1.98137	2.20140	1008	1108	100
	M/200	1.597	159.7	31.5	128.2	1.49831	2.10789	659.1	787	127.9
	M/250	1.278	127.8	11.8	116	1.07188	2.06446	516	685.4	169.4
Desmina.....	M/50	6.390	639	600.9	29.1	2.78526	1.46389	2134	2156	22
	M/100	3.195	319.5	300	19.5	2.47712	1.29003	1256	1296	40
	M/125	2.548	254.8	235.8	19	2.37254	1.27875	1008	1027	19
	M/200	1.597	159.7	143.5	16.2	2.15685	1.20052	659.1	725.7	66.6
	M/250	1.278	127.8	118.3	9.5	2.07268	0.97772	516	612.8	96.8
Heulandita.....	M/50	6.390	639	599	40	2.77743	1.60206	2134	2156	22
	M/100	3.195	319.5	283.0	36.5	2.45179	1.56229	1256	1296	40
	M/125	2.548	254.8	220.3	34.5	2.34301	1.53782	1008	1046	38
	M/200	1.597	159.7	139.7	20	2.14520	1.30103	659.1	772.3	113.2
	M/250	1.278	127.8	112.8	15	2.05231	1.17609	516	658.2	142.2
Hidronefilita.....	M/50	6.390	639	595.4	43.6	2.77481	1.63049	2134	* 2009	* 125
	M/100	3.195	319.5	292.0	27.5	2.46338	1.43933	1256	* 1253	* 3
	M/125	2.548	254.8	227.8	27	2.35755	1.43136	1008	* 983.1	* 24.9
	M/200	1.597	159.7	133.7	26	2.12613	1.41497	659.1	728	68.9
	M/250	1.278	127.8	102.8	25	2.01199	1.39794	516	591.1	75.1

* Indica disminución de la conductividad eléctrica.

AZUL DE METILENO

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACION DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉC- TRICA ESPECIFICA a 30° = K X 10 ⁻⁶		Diferencia entre la conductividad Inicial y final
	on Moles	gr. %/100				C	X	Inicial	Final	
Laumontita.....	M/50	6.390	639	602.6	36.4	2.78003	1.50110	2134	* 2129	5
	M/100	3.195	319.5	297.5	22	2.47349	1.34242	1256	1281	25
	M/125	2.548	254.8	235.3	19.5	2.37102	1.29003	1008	1066	58
	M/200	1.597	159.7	140.7	19	2.14829	1.27875	659.1	748.1	89
	M/250	1.278	127.8	112.8	15	2.05231	1.17609	516	605.7	89.7
Natrolita.....	M/50	6.390	639	609.9	29.1	2.78526	1.40389	2134	* 2066	68
	M/100	3.195	319.5	306	13.5	2.48572	1.13033	1256	1333	77
	M/125	2.548	254.8	242.6	12.2	2.38489	1.08636	1008	1085	77
	M/200	1.597	159.7	153.7	?	2.18667	0.77815	659.1	738.8	79.7
	M/250	1.278	127.8	119.8	?	2.07846	0.90309	516	623.7	107.7
Scolocita.....	M/50	6.390	639	602.6	36.4	2.78003	1.50110	2134	* 2000	134
	M/100	3.195	319.5	297.6	21.9	2.47363	1.34044	1256	1285	29
	M/125	2.548	254.8	236.3	18.5	2.37340	1.26717	1008	1041	33
	M/200	1.597	159.7	154.7	?	2.18949	0.69897	659.1	712.1	53
	M/250	1.278	127.8	121.8	?	2.08565	0.77815	516	587.9	71.9
Tomsonita	M/50	6.390	639	599	40	2.77743	1.60206	2134	* 2117	17
	M/100	3.195	319.5	287.5	32	2.45864	1.50515	1256	1362	106
	M/125	2.548	254.8	225.3	29.5	2.35276	1.46982	1008	1124	116
	M/200	1.597	159.7	132.9	26.8	2.12353	1.42813	659.1	709.2	110.1
	M/250	1.278	127.8	103.8	24	2.01620	1.38021	516	685	169
Arena N.º 1	M/50	6.390	639	586.1	52.9	2.76797	1.72346	2134	2220	86
	M/100	3.195	319.5	275.5	44	2.44102	1.64345	1256	1303	47
	M/125	2.548	254.8	213.4	41.4	2.32919	1.61700	1008	1081	73
	M/200	1.597	159.7	122.1	?	2.08672	1.57519	659.1	727.3	68.2
	M/250	1.278	127.8	88	?	1.94448	1.59988	516	589.6	73.6
Loess pampeano...	M/50	6.390	639	200.6	438.4	2.30233	2.64187	2134	2288	154
	M/100	3.195	319.5	58.9	260.6	1.77012	2.41597	1256	1362	106
	M/125	2.548	254.8	26.6	228.2	1.42488	2.35832	1008	1120	112
	M/200	1.597	159.7	—	—	—	—	659.1	773.3	114.2
	M/250	1.278	127.8	—	—	—	—	516	624.5	108.5

Los valores $1/p$ se calculan del siguiente modo: se tiene para una concentración dada la ecuación $x = \beta C^{1/p}$ y para otra concentración cualquiera, $x_1 = \beta C_1^{1/p}$; eliminando el valor $1/p$ se obtiene:

$$1/p = \frac{\log. x_1 - \log. x}{\log. C_1 - \log. C}$$

Para obtener el valor definitivo de la constante $1/p$, se determina el término medio de los valores encontrados. Para la otra constante β , se aplica la fórmula siguiente:

$$\log. \beta_1 = x_1 - 1/p \log. C_1$$

Discusión de los valores y resultados obtenidos.

1.º—No he encontrado ninguna relación que una el poder de adsorción o de fijación del azul de metileno con la constitución química de las zeolitas, ni tampoco entre estas, la arena y tierra pampeana (loess). Exceptuando la Chabasita, los demás minerales presentan un poder de adsorción casi igual, se nota una pequeña diferencia entre ellos que no puede llevar a resultado alguno, respecto a su composición.

Entre todas las sustancias empleadas, solamente la Chabasita, la arena (N.º 1) y el loess presentan un gran poder de fijación, que es para este último diez a quince veces mayor que cada una de las zeolitas; el poder de fijación de la chabasita es solamente cuatro o cinco veces mayor que el de todas las zeolitas.

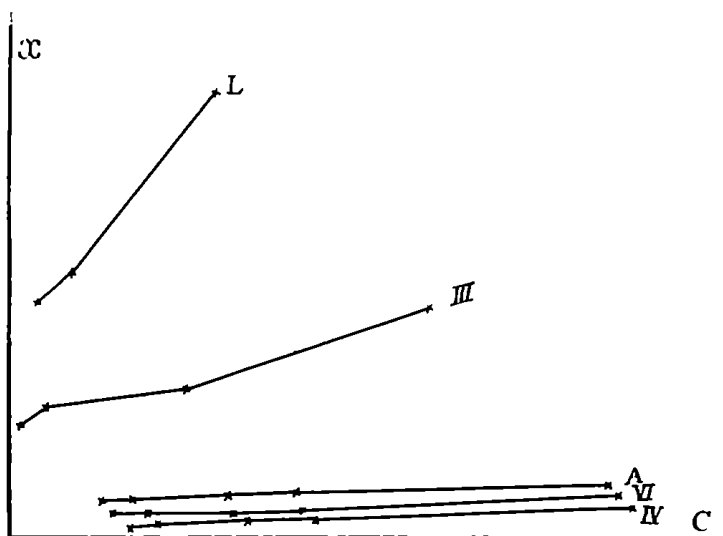
2.º—Respecto a la conductividad eléctrica se presenta un fenómeno particular; en lugar de disminuir como era lógico suponer por haber disminuído la concentración, en todos los casos, se presenta un aumento; en ciertos minerales este aumento es relativamente grande (Apo-filita, Chabasita, Tomsonita, Loess). ¿Cómo explicar esta anomalía? Si tenemos en cuenta la propiedad de todas las zeolitas de provocar un intercambio de sus bases con otras de soluciones salinas, se puede admitir un intercambio entre la molécula del azul de metileno (Clorhidrato de tetrametil-tionina) y la de las zeolitas, es decir, se fijaría la base del colorante y quedaría el ión Cl libre, que se combinaría con las bases de las zeolitas y pasaría en solución como electrolito, aumentando de este modo la conductividad eléctrica.

He comprobado cualitativamente la presencia del ión Cl en las experiencias, en las cuales el líquido permanecía casi incoloro por haber sido totalmente adsorbido el colorante (Loess y concentraciones M/200 y M/250).

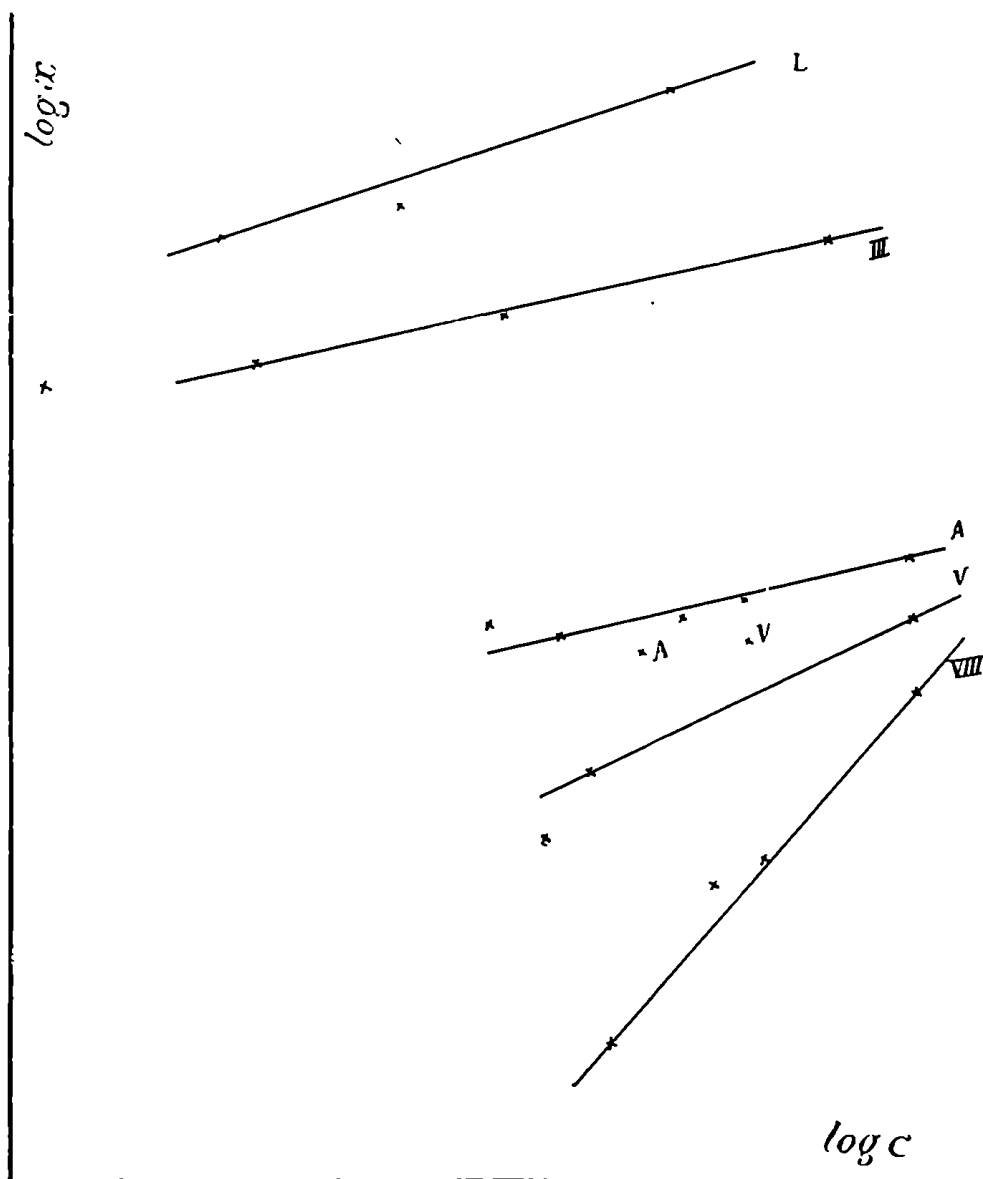
Determinaciones cuantitativas no las pude ejecutar por falta de tiempo, pero con ensayos posteriores trataré de aclarar este punto. Además, se nota un aumento creciente en las diferencias de conductividades entre la inicial y la final.

VALORES DE 1/P OBTENIDOS CON AZUL METILENO

COMBINANDO LOS VALORES DE X Y C DE LAS SIGUIENTES CONCENTRACIONES	Analcuna	Apoilita	Chabasita	Desulina	Hemlandita	Hidronefelita	Lamontita	Natroilita	Scolecita	Tomsonita	Arena N.º 1	Loess
M/50 — M/125.....	0.42	0.82	0.23	0.44	0.15	0.48	0.69	0.90	0.72	0.24	0.24	0.32
M/100 — M/200.....	0.87	1.58	0.07	0.25	0.85	0.07	0.19	1.16	2.25	0.23	0.19	0.42
M/125 — M/250.....	1.78	2.92	0.15	1. —	1.24	0.09	0.10	0.59	1.68	0.26	0.05	0.16
M/50 — M/200.....	1.02	1.28	0.32	0.30	0.47	0.34	0.44	1.14	1.45	0.31	0.21	—
M/100 — M/250.....	1.42	2.19	0.08	0.77	0.96	0.09	0.39	0.55	1.45	0.28	0.08	—



N.º 1



N.º 2

3.º—Observando los valores de $1/p$ se puede deducir que la fijación del azul de metileno por las zeolitas, arena y loess, no corresponde a un fenómeno de adsorción, porque no hay constancia entre los valores de $1/p$.

Si se colocan los valores de C y x en las abscisas y ordenadas, respectivamente, de un sistema de ejes ortogonales y se trazan las curvas correspondientes a cada caso, se obtienen con ciertas zeolitas una línea recta o en otras, líneas quebradas, que no tienen nada de similar con las curvas de adsorción, lo que es corroborado por los valores in-

constantes de $1/v$, que indican que corresponden a otros fenómenos. (Véase gráfico núm. 1). ⁽¹⁾

Igualmente si colocamos en un sistema de ejes ortogonales los logaritmos de los valores C y x , y unimos los diferentes puntos, se obtienen líneas quebradas, en lugar de tener una línea recta como en el caso de las combinaciones de adsorción.

He trazado rectas que unan los puntos más próximos para hacer ver que muchos de los valores obtenidos se alejan bastante de esta recta. (Gráfico núm. 2). Los valores de $1/v$ corresponden a la tangente del ángulo de inclinación de la recta en cuestión, pero como los valores de $1/v$ son diferentes, no he calculado el ángulo correspondiente, ni el valor de β , que es igual a la sección de la ordenada que corta las mismas rectas.

4.º—Tampoco he encontrado relación alguna entre la cantidad adsorbida y no adsorbida, ni entre ésta y la concentración inicial (caso de la repartición de una sustancia entre dos medios).

5.º—Se puede deducir que en la fijación del azul de metileno por las zeolitas, arena y loess, tienen lugar fenómenos muy variados, primero de orden físico, como adsorción, imbibición, absorción y luego fenómenos con carácter químico (combinaciones definidas o indefinidas), lo que es comprobado parcialmente por el aumento de la conductividad eléctrica después de la fijación.

SAFRANINA T

Pasando a este colorante básico, nos encontramos con resultados muy parecidos a los del azul de metileno. Fué dosado con el amarillo naftol S.

En los dos cuadros siguientes, consigno los resultados obtenidos con este colorante básico.

(1) Los números y letras indican en todos los gráficos un mineral determinado. Así:

I. Analcima.	V. Heulandita.	IX. Scolecita.
II. Apofilita.	VI. Hidronefelita.	X. Tomsonita.
III. Chabasita.	VII. Laumontita.	XI. Arenas N.º 1 ó 2.
IV. Desmina.	VIII. Natrolita.	L. Loess.

SAFRANINA T.

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mngfr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mngfr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mngfr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉC- TRICA ESPECIFICA a 30° = K x 10 - 6		Diferencia entre la conductividad inicial y final	
	on Moles	gr. %/on				C	X	Inicial	Final		
Analcima.....	M/100	3.505	350.5	335.8	14.7	2.52608	1.16732	2679	2815	136	
	M/125	2.804	280.4	265.7	14.7	2.42439	1.16732	2156	2324	168	
	M/160	2.190	219.	209.5	209.5	9.5	2.32118	0.97772	1858	1938	80
	M/200	1.752	175.2	168.	168.	7.2	2.22531	0.85733	1453	1560	107
	M/250	1.402	140.2	134.3	134.3	5.9	2.12808	0.77085	1198	1348	150
Apofilita.....	M/100	3.505	350.5	335.8	14.7	2.52608	1.16732	2679	2929	250	
	M/125	2.804	280.4	265.7	14.7	2.42439	1.16732	2156	2409	253	
	M/160	2.190	219.	209.5	209.5	9.5	2.32118	0.97772	1858	1953	95
	M/200	1.752	175.2	168.	168.	7.2	2.22531	0.85733	1453	1641	188
	M/250	1.402	140.2	134.3	134.3	5.9	2.12808	0.77085	1198	1387	189
Chabasita.....	M/100	3.505	350.5	146.	204.5	2.16435	2.31069	2679	2875	196	
	M/125	2.804	280.4	81.7	198.7	1.91222	2.29820	2156	2343	187	
	M/160	2.190	219.	38.	181.	1.57978	2.25768	1858	1947	89	
	M/200	1.752	175.2	21.9	153.3	1.34044	2.18554	1453	1609	156	
	M/250	1.402	140.2	4.3	135.9	0.63347	2.13322	1198	1308	110	
Desmina.....	M/100	3.505	350.5	321.2	29.3	2.50678	1.46687	2679	2864	185	
	M/125	2.804	280.4	262.8	17.6	2.41963	1.24551	2156	2363	207	
	M/160	2.190	219.	208.1	208.1	2.31827	1.03743	1858	1865	7	
	M/200	1.752	175.2	165.7	165.7	2.21932	0.97772	1453	1499	46	
	M/250	1.402	140.2	131.4	131.4	8.8	2.11860	0.94448	1198	1261	63
Heulandita.....	M/100	3.505	350.5	306.6	43.9	2.48657	1.64246	2679	2907	228	
	M/125	2.804	280.4	239.5	40.9	2.37931	1.61172	2156	2380	224	
	M/160	2.190	219.	178.8	178.8	2.25237	1.60423	1858	1899	41	
	M/200	1.752	175.2	146.6	146.6	2.16613	1.45637	1453	1508	55	
	M/250	1.402	140.2	100.2	100.2	2.00087	1.30103	1198	1273	75	
Hidronefelita.....	M/100	3.505	350.5	328.5	22.0	2.51684	1.34242	2679	2889	210	
	M/125	2.804	280.4	265.7	14.7	2.42439	1.16732	2156	2207	51	
	M/160	2.190	219.	204.3	204.3	2.31027	1.16732	1858	1869	11	
	M/200	1.752	175.2	162.2	162.2	2.21005	1.11394	1453	1483	30	
	M/250	1.402	140.2	128.4	128.4	2.10857	1.07188	1198	1251	53	

SAFRANINA T.

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉC- TRICA ESPECIFICA a 30° = K x 10 ⁻⁶		Diferencia entre la conductividad inicial y final	
	en Moles	gr. % ₁₀₀				C	X	Inicial	Final		
Laumontita	M/100	3.505	350.5	328.5	22.0	2.51684	1.34242	2679	2873	194	
	M/125	2.804	280.4	260.0	20.4	2.41497	1.30963	2156	2346	190	
	M/160	2.190	219.	204.7	201.7	14.3	2.31112	1.16534	1858	1893	35
	M/200	1.752	175.2	160.6	160.6	14.6	2.20575	1.16435	1453	1499	46
	M/250	1.402	140.2	125.5	125.5	14.7	2.09864	1.16732	1198	1307	109
Natrolita	M/100	3.505	350.5	332.0	17.6	2.52231	1.24551	2679	2840	161	
	M/125	2.804	280.4	265.7	14.7	2.42439	1.16732	2156	2348	192	
	M/160	2.190	219.	204.4	204.4	14.6	2.31048	1.16435	1858	1907	109
	M/200	1.752	175.2	165.7	165.7	9.5	2.21932	0.97772	1453	1551	98
	M/250	1.402	140.2	131.4	131.4	8.8	2.11860	0.94448	1198	1317	119
Scolecita	M/100	3.505	350.5	328.5	22.0	2.51654	1.34242	2679	2833	154	
	M/125	2.804	280.4	265.2	15.2	2.42357	1.18184	2156	2367	211	
	M/160	2.190	219.	204.3	204.3	14.7	2.31027	1.16732	1858	1882	24
	M/200	1.752	175.2	162.2	162.2	13.0	2.21005	1.11394	1453	1485	30
	M/250	1.402	140.2	128.4	128.4	11.8	2.10857	1.07188	1198	1260	68
Tomsonita	M/100	3.505	350.5	313.9	36.6	2.49679	1.56348	2679	2873	194	
	M/125	2.804	280.4	257.0	23.4	2.40993	1.36922	2156	2348	192	
	M/160	2.190	219.	200.0	200.0	19.0	2.30103	1.27875	1858	1905	47
	M/200	1.752	175.2	156.7	156.7	18.5	2.19507	1.26717	1453	1529	76
	M/250	1.402	140.2	125.5	125.5	14.7	2.09864	1.16732	1198	1323	125
Arena N.º 1	M/100	3.505	350.5	292.0	58.5	2.46538	1.76716	2679	2833	154	
	M/125	2.804	280.4	233.6	46.8	2.36847	1.67025	2156	2367	211	
	M/160	2.190	219.	174.5	174.5	44.5	2.24180	1.64836	1858	1885	27
	M/200	1.752	175.2	131.4	131.4	43.8	2.11860	1.64147	1453	1485	30
	M/250	1.402	140.2	120.2	120.2	20.0	2.07990	1.30103	1198	1284	86
Loess pampeano	M/100	3.505	350.5	18.0	332.5	1.25527	2.52179	2679	2937	258	
	M/125	2.804	280.4	8.7	271.7	0.93952	2.43409	2156	2437	281	
	M/160	2.190	219.	9.5	209.5	0.97772	2.32118	1858	1906	48	
	M/200	1.752	175.2	1.8	173.4	0.25527	2.23905	1453	1591	138	
	M/250	1.402	140.2	—	—	x > 140.2	2.14675	1198	1408	210	

Discusión de los resultados obtenidos.

1.º—Respecto a la cantidad adsorbida o fijada, minerales de composición química diferente como la Analcima (zeolita sódica) y la Apofilita (zeolita cálcico-potásica), presentan igual poder de fijación; por el contrario, otros de constitución igual, que se diferencian solamente en las moléculas de agua de cristalización como la Chabasita (6H₂O) y la Desmina (8H₂O), presentan un poder de fijación muy diferente, la primera fija safranina con un porcentaje 10 veces mayor que la segunda.

Otras zeolitas de composición diferente presentan igual poder de fijación, como la Hidronefelita (zeolita sódica del grupo de los ortosilicatos) y la Scolecita (zeolita cálcica del grupo de los metasilicatos). No se nota diferenciación bien marcada entre todos los minerales; se destaca sobre todos los demás, la Chabasita, que fija en ciertos casos hasta 10 veces lo que fija cada una de las otras zeolitas. El poder de fijación de este mineral es sobrepasado por el del loess pampeano.

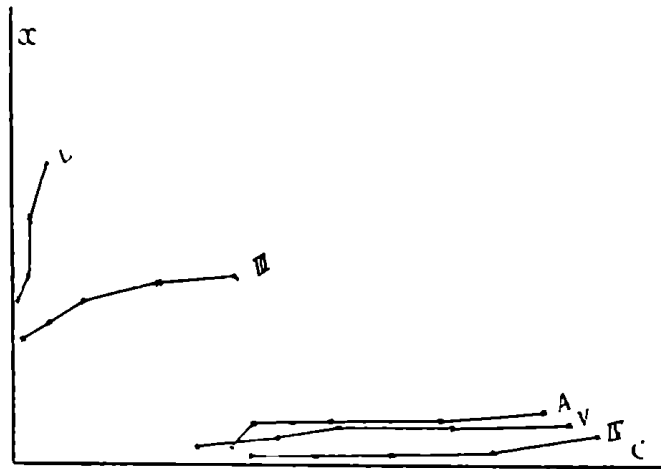
La arena núm. 1 tiene un poder de fijación igual a la cuarta parte del de la Chabasita.

En resumen, no se puede concluir con ninguna relación entre la constitución química de los minerales tratados y las cantidades que fijan de Safranina.

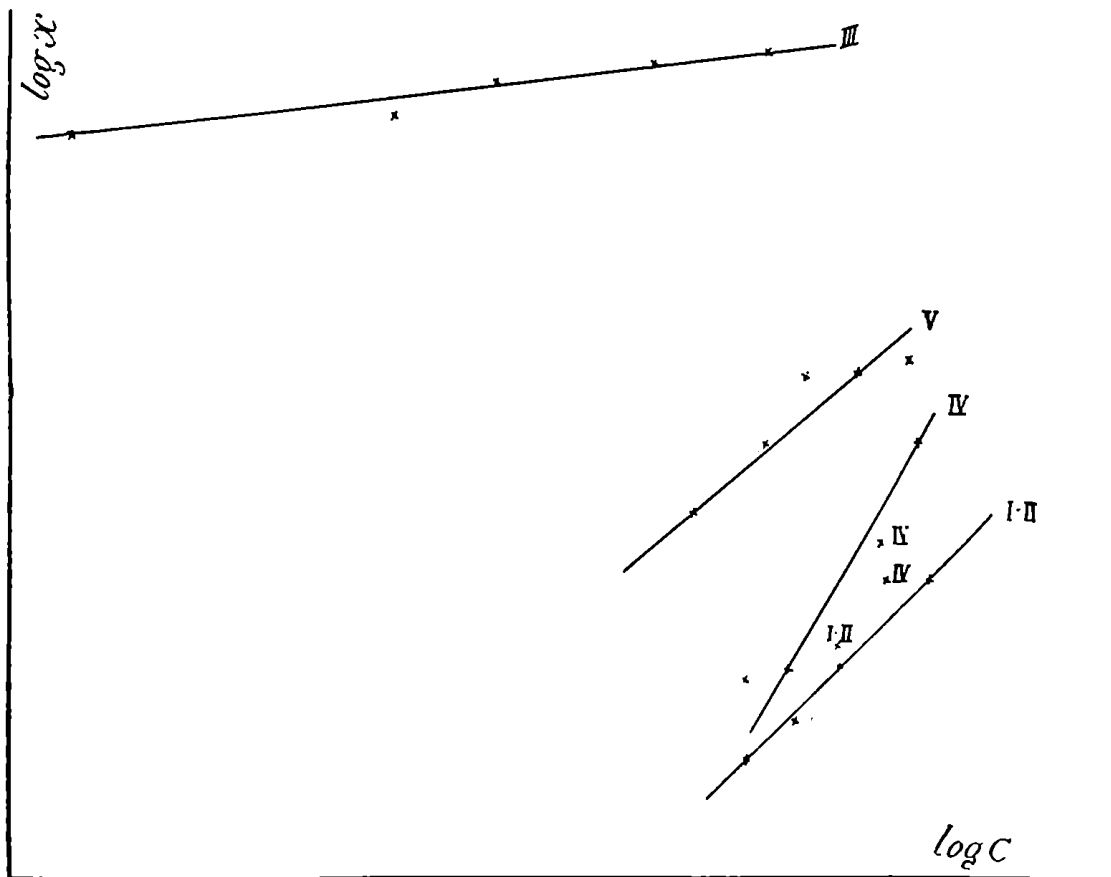
2.º—En lo que concierne al aumento de conductividad eléctrica puede hacerse un razonamiento análogo al del caso anterior, pero con una cierta restricción, pues el aumento observado no va creciendo ni disminuyendo de un modo regular, sino que presenta anomalías bien marcadas. En la mayoría de los casos aumenta hasta una concentración (M/125), disminuye bruscamente y luego aumenta de nuevo.

VALORES DE 1/P OBTENIDOS CON SAFRANINA T

COMBINANDO LOS VALORES DE X Y C DE LAS SIGUIENTES CONCENTRACIONES	Analcima	Apofilita	Chabasita	Desmina	Hendlandita	Hidronefelita	Laumontita	Natrolita	Scolecita	Tomsonita	Arena N.º 1	Loess
M/100 — M/160.....	0.92	0.20	0.09	2.27	0.16	0.84	0.90	0.38	0.84	1.45	0.53	0.72
M/125 — M/200.....	1.55	1.55	0.19	1.33	0.72	0.24	0.69	0.92	0.31	0.47	0.11	0.28
M/160 — M/250.....	1.07	1.07	0.13	0.46	1.20	0.47	0.57	1.14	0.47	0.55	2.14	—
M/100 — M/200.....	1.03	1.03	0.15	1.70	0.58	0.74	0.44	0.88	0.74	0.98	0.36	0.28
M/125 — M/250.....	1.33	1.33	0.12	1.—	0.82	0.30	—	0.72	0.34	0.64	1.29	—



N.º 3



N.º 4

3.º—Respecto a los valores encontrados de $1/n$, nos encontramos en un caso del todo parecido al del azul de metileno. Solamente uno de los minerales, la Chabasita, presenta una constancia relativa en estos valores, lo que induciría a clasificar la fijación de safranina por esta zeolita como un fenómeno de adsorción con los caracteres de combinación química en proporciones indefinidas.

Este modo de ver sería corroborado por la curva III (gráfico número 3), correspondiente a este mineral, pues presenta una forma muy parecida a la de la curva de adsorción, es decir, un ascenso rápido y después corre casi paralela al eje de las abscisas. Los demás minerales, como también la arena núm. 1 y el loess, muestran líneas quebradas que no corresponden a ningún fenómeno determinado, más bien a fenómenos múltiples.

Colocando los logaritmos correspondientes de los valores calculados x y C en un sistema de ejes ortogonales, nos encontramos con la Chabasita que presenta una línea recta casi perfecta, III (gráfico número 4), solamente un punto se aleja en algo de la recta considerada; este resultado corrobora los resultados obtenidos de la constante $1/p$ y nos lleva a clasificar esta fijación como combinación de adsorción en el sentido de la fórmula exponencial de Van Bemmelem-Freundlich-Ostwald.

La Analcima (I) y la Apofilita (II) presentan también una línea recta, pero este resultado no concuerda con las constantes $1/p$, cuyos valores son diferentes. Las demás zeolitas, como también la arena y el loess, dan líneas quebradas en lugar de rectas, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en los cálculos de $1/p$.

Los valores de las constantes β no los he calculado por la misma razón dada para el azul de metileno, solamente la he determinado para la Chabasita.

Siendo el valor medio de $1/p$ para esta zeolita = 0,136, resulta para el valor de β

$$\log. \beta = \log. x - 1/p \log. C$$

reemplazando las letras por los valores correspondientes (eligiendo una concentración p. ej. M/160) se tiene:

$$\begin{aligned} \log. \beta &= \log. 181 - 0,136 \log. 38 \\ \log. \beta &= 2,25768 - 0,136 \cdot 1,57978 = 2,04283 \\ \beta &= 110,364 \end{aligned}$$

esta constante resulta ser mil veces mayor, pues en todos los cálculos he considerado los miligramos como si fueran números enteros.

4.º—No he encontrado relación alguna entre la cantidad fijada y no fijada y entre esta y la concentración inicial del colorante.

5.º—La fijación de safranina es un caso del todo análogo al del azul de metileno, hay absorción, imbibición y adsorción y luego intercambio químico. La Chabasita parece que da lugar, según los resultados obtenidos a verdaderos fenómenos de adsorción.

FUCHSINA

Fué dosada con amarillo naftol S. Los resultados obtenidos son los siguientes:

FUCHSINA

CUERPO ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DE LA MATERIA COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ESPECÍFICA a 30° = K x 10 ⁻⁷		Diferencia entre la conductividad inicial y final
	en Moles	gr. % ₁₀₀				C	X	Inicial	Final	
Analcima.....	M/200	1.6775	167.7	45.2	122.5	1.65514	2.08814	6048	9597	3519
	M/250	1.3420	134.2	34	100.2	1.53148	2.00087	4734	8014	3280
	M/320	1.0484	104.8	20.9	83.9	1.32015	1.92376	3808	6760	2952
	M/400	0.8387	83.8	10.2	73.6	1.00860	1.86088	3067	5917	2850
Aposfilita.....	M/200	1.6775	167.7	15.9	151.8	1.20140	2.18127	6048	8709	2661
	M/250	1.3420	134.2	10.6	123.6	1.02531	2.09202	4734	7759	3025
	M/320	1.0484	104.8	4.1	100.7	0.61278	2.00303	3808	6486	2678
	M/400	0.8387	83.8	4.0	79.8	0.60206	1.90200	3067	5923	2556
Chabasita.....	M/200	1.6775	167.7	26.6	141.1	1.42488	2.14953	6048	7474	1426
	M/250	1.3420	134.2	10.6	123.6	1.02531	2.09202	4734	6794	2060
	M/320	1.0484	104.8	3.1	101.7	0.49136	2.00732	3808	5735	1927
	M/400	0.8387	83.8	3.0	80.8	0.47712	1.90741	3067	4811	1744
Desmina.....	M/200	1.6775	167.7	87.8	79.9	1.94349	1.90255	6048	7414	1366
	M/250	1.3420	134.2	70.2	64.0	1.84634	1.86618	4734	6693	1959
	M/320	1.0484	104.8	41.9	62.9	1.62221	1.79865	3808	5667	1859
	M/400	0.8387	83.8	30.6	53.2	1.48572	1.72591	3067	4903	1896
Heulandita.....	M/200	1.6775	167.7	125.1	42.6	2.00726	1.62941	6048	6736	688
	M/250	1.3420	134.2	96.9	37.3	1.98632	1.57171	4734	5880	1146
	M/320	1.0484	104.8	71.4	33.4	1.85370	1.52375	3808	5001	1193
	M/400	0.8387	83.8	53.0	30.2	1.72916	1.48001	3067	4136	1069
Hidronefelita.....	M/200	1.6775	167.7	146.4	21.3	2.16554	1.32838	6048	6439	391
	M/250	1.3420	134.2	113.8	20.4	2.05614	1.30963	4734	5413	679
	M/320	1.0484	104.8	86.4	18.4	1.93651	1.26482	3808	4607	799
	M/400	0.8387	83.8	69.1	14.7	1.83948	1.16732	3067	3868	801

FUCHSINA

CUERPO ADSORBENTE	CONCENTRACION DE LA MATERIA COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ESPECIFICA a 32° = K × 10 ⁻⁷		Diferencia entre la conductividad inicial y final
	en Moles	gr. % ₁₀₀				C	X	Inicial	Final	
Laumontita.....	M/200	1.6775	167.7	39.9	127.8	1.60097	2.10653	6048	9008	3050
	M/250	1.3420	134.2	25.5	108.7	1.40739	2.03023	4734	8169	3435
	M/320	1.0484	104.8	14.6	90.2	1.16435	1.95521	3808	6021	3113
	M/400	0.8387	83.8	8.1	75.7	0.90849	1.87910	3067	5956	2889
Natrolita.....	M/200	1.6775	167.7	42.6	125.1	1.62041	2.09726	6048	9148	3100
	M/250	1.3420	134.2	21.3	112.9	1.32838	2.05260	4734	8084	3350
	M/320	1.0484	104.8	8.4	96.4	0.92428	1.98408	3808	6848	3040
	M/400	0.8387	83.8	0.2	74.6	0.96379	1.87274	3067	5760	2693
Scolecita.....	M/200	1.6775	167.7	146.4	21.3	2.16554	1.32838	6048	6315	267
	M/250	1.3420	134.2	113.8	20.4	2.05614	1.30963	4734	5401	667
	M/320	1.0484	104.8	86.4	18.4	1.93651	1.26482	3808	4474	606
	M/400	0.8387	83.8	69.1	14.7	1.83948	1.16732	3067	3758	691
Tomsonita.....	M/200	1.6775	167.7	61.2	106.5	1.78675	2.02735	6048	8934	2886
	M/250	1.3420	134.2	40.4	93.8	1.60638	1.97220	4734	7852	3118
	M/320	1.0484	104.8	23.0	81.8	1.36173	1.91275	3808	6774	2906
	M/400	0.8387	83.8	22.5	61.3	1.35218	1.78746	3067	5915	2848
Arena N.º 2.....	M/200	1.6775	167.7	23.9	143.8	1.37840	2.15776	6048	6752	704
	M/250	1.3420	134.2	10.6	123.6	1.02531	2.09202	4734	6206	1472
	M/320	1.0484	104.8	3.1	101.7	0.49136	2.00732	3808	5024	1216
	M/400	0.8387	83.8	3.0	80.8	0.47712	1.90741	3067	4219	1152
Loess pampeano...	M/200	1.6775	167.7	5.3	162.4	0.72428	2.21059	6048	7542	1494
	M/250	1.3420	134.2	1.0	133.2	0.00000	2.12450	4734	6440	1706
	M/320	1.0484	104.8	—	x > 104.8	—	—	3808	5007	1199
	M/400	0.3387	83.8	—	x > 83.8	—	—	3067	4326	1259

Discusión de los valores obtenidos y conclusiones.

1.º—Teniendo en cuenta la cantidad fijada de colorante, las diferentes zeolitas se colocan en el siguiente orden: Apofilita y Chabasita; Laumontita, Natrolita y Analcima; Tomsonita, Desmina y Heulandita; Hidronefelita y Scolecita.

Las dos primeras presentan un poder de adsorción casi igual; no presentan ninguna relación en su composición química, la apofilita corresponde a una zeolita cálcico-potásica del grupo de los metasilicatos y la chabasita es una zeolita cálcica (sódico-potásica) del grupo de los polisilicatos.

En lo que respecta las otras tres siguientes que fijan una cantidad casi igual de fuchsina, no tienen entre sí, relación alguna en su composición, pues la laumontita es cálcica y las otras dos son sódicas; la natrolita pertenece al grupo de los metasilicatos básicos y la analcima al de los metasilicatos normales; despreciando este último carácter de los metasilicatos (básicos y normales) nos encontramos con dos zeolitas de composición muy parecida que presentan igual poder de adsorción.

La tomsonita, desmina y heulandita forman un grupo aparte con diferente poder de adsorción.

Las otras dos restantes, es decir, la hidronefelita y scolecita se caracterizan por sus propiedades casi iguales en lo que respecta su adsorción y su conductividad eléctrica; referente a su composición química no tienen entre sí relación alguna.

En lo que concierne la arena núm. 2, esta presenta un poder de adsorción casi igual a la Chabasita; el loess sobrepasa a todos los minerales; es muy fácil suponer que su adsorción sea mayor por la sencilla razón, que además de los silicatos zeolíticos, contiene arcilla y otros compuestos silíceos, y además, diferentes compuestos de hierro y aluminio, que en conjunto actúan sobre el colorante, produciendo una fijación mayor.

En resumen, podemos dividir las zeolitas estudiadas, según su poder de fijación para la fuchsina, en cuatro grupos:

- 1.º Apofilita y Chabasita.
- 2.º Laumontita, Natrolita y Analcima.
- 3.º Hidronefelita y Scolecita.
- 4.º Desmina, Heulandita y Tomsonita.

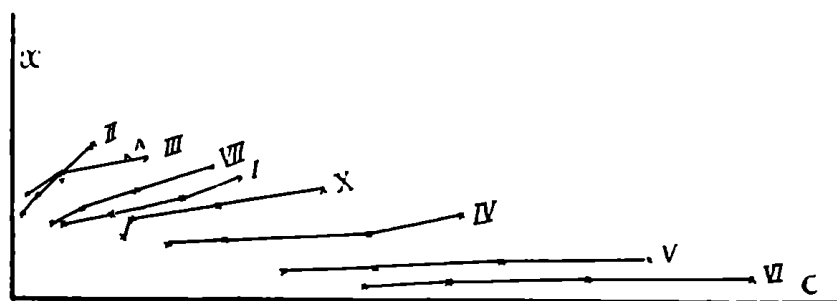
2.º—Comparando los resultados obtenidos en la conductividad eléctrica antes y después de la fijación, se nota en la mayoría de los casos un aumento relativamente grande de su conductividad. Se puede explicar este aumento, admitiendo un fenómeno análogo al del azul de metileno, es decir, fijación de la base del colorante (para rosanilina)

por parte de la zeolita e intercambio químico del cloro del colorante con las bases de estos minerales. Este modo de ver lo comprobé experimentalmente, pues en ciertas zeolitas, como la Chabasita y el loess, que presentan una fijación completa del colorante a una concentración débil (M/320 y M/400), el líquido incoloro que sobrenada dió reacción positiva del ión Cl; respecto a su determinación cuantitativa, no la he efectuado por la dificultad de operar con grandes cantidades de mineral y de colorante. En investigaciones posteriores trataré dilucidar este punto.

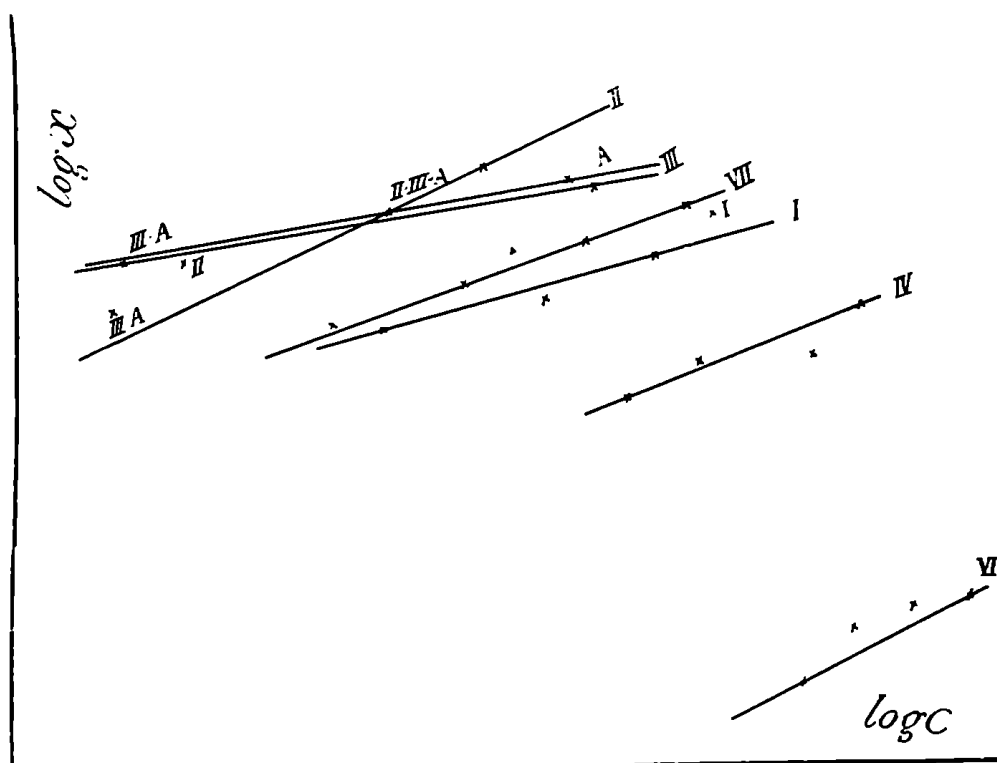
Si se observan las diferencias de conductividades se nota una cierta constancia para cada mineral en particular, lo que induce a suponer, que en todos los casos una cantidad siempre igual reaccionaría con el mineral y la otra parte fijada sería adsorbida e imbibida en proporciones variables, según la concentración de la solución primitiva; esta variación de conductividad no puede ser atribuída a la disminución de la concentración de la solución colorante, pues debería producirse una disminución en la conductividad y no un aumento.

VALORES DE 1/P OBTENIDOS CON LA FUCHSINA

COMBINANDO LOS VALORES DE X Y C DE LAS SIGUIENTES CONCENTRACIONES	Analcima	Apoftita	Chabasita	Desmina	Hentlandita	Hidrocacelita	Laumontita	Natrolita	Scolecita	Tomsonita	Arena N.º 2	Loess
M/200 — M/320.....	0.49	0.30	0.15	0.32	0.43	0.27	0.34	0.16	0.27	0.26	0.16	—
M/250 — M/400.....	0.25	0.44	0.33	0.22	0.35	0.65	0.31	0.49	0.65	0.72	0.33	0.12
M/200 — M/400.....	0.34	0.40	0.25	0.38	0.40	0.49	0.32	0.33	0.49	0.55	0.27	—



N.º 5



N.º 6

3.º—Llevando sobre las abscisas y ordenadas de un sistema de ejes ortogonales, los valores concentrados de C y x , se obtienen líneas muy diversas, unas con caracter de línea recta y otras no continuas; ninguna de ellas presenta la forma de la curva de adsorción (gráfico número 5). Lo que se nota con claridad, es que todas aquellas zeolitas que presentan un poder de fijación casi igual, tienen curvas de forma parecida.

Observando los valores de $1/v$, se ve que el fenómeno de fijación de fuchsina no corresponde a un fenómeno de adsorción; respecto a esto, se puede hacer un razonamiento idéntico al de los dos primeros colorantes ya tratados.

Si se trazan las rectas correspondientes a los logaritmos de x y C , llevados en un sistema de ejes ortogonales se obtienen líneas, muchas de ellas con el caracter de rectas, lo que daría a suponer la existencia de un fenómeno de adsorción en el sentido de la fórmula exponencial $x = \beta C^{1/v}$.

Si comparamos las casi rectas I, II, III, IV, VI y A con los valores obtenidos de la constante $1/v$, nos encontramos que las rectas y estos últimos no concuerdan, por la sencilla razón que estos no presentan constancia alguna en sus valores.

Pasando a la recta casi perfecta VII, esta estaría de acuerdo con el valor de $1/v$, pues de todas las zeolitas es la única que tiene un valor constante de $1/v$; con los resultados obtenidos deberíamos considerar

esta fijación como un verdadero fenómeno de adsorción, pero es necesario tener en cuenta que en un cierto número de zeolitas, como la analcima, la apofilita, la chabasita, la desmina, la laumontita (VII), la natrolita y la scolecita, la solución del colorante no adsorbida, quedaba turbia y no se clarificaba por sedimentación; además, se notó una coagulación o floculación del colorante. Por consiguiente sería ilógico suponer, que en el caso de la laumontita (VII) se hubiera producido adsorción solamente, es necesario admitir que el fenómeno de fijación de este colorante por las zeolitas, es un fenómeno complejo, análogo al de los otros colorantes tratados.

4.º—Si quisiéramos ligar la cantidad adsorbida o fijada con la no fijada o con la concentración inicial del colorante, por una relación simple de concentración, hallaríamos resultados negativos, porque no es un solo fenómeno que se produce sino varios a la vez.

5.º—Respecto al carácter de la fijación de fuchsina por las zeolitas, arena y loess pampeano, podríamos repetir igual conclusión a la de los dos colorantes ya tratados.

FUCHSINA NUEVA

Fué dosada con amarillo naftol S. En los ensayos de fijación de este colorante, se ha observado en ciertos minerales una coagulación o floculación del colorante. Las zeolitas que producen este fenómeno son: la analcima, la apofilita, la laumontita, la natrolita y la scolecita. Además de esta coagulación, el líquido permanece turbio y no se clarifica por sedimentación; este enturbiamiento es mayor para las concentraciones altas y puede ser atribuido a fenómenos de floculación producidos por la pequeña cantidad de mineral soluble en agua, que provocaría la precipitación de la fuchsina coloidal (si se admite, según ciertos investigadores, que se disuelve formando falsa solución).

Los resultados obtenidos están consignados en los cuadros siguientes:

FUCHSINA NUEVA

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉC- TRICA ESPECIFICA a 32° = K X 10 ⁻⁷		Diferencia entre la conductividad Inicial y final
	en Moles	gr. % ₁₀₀				C	X	Inicial	Final	
Analcima.....	M/125	2.924	292.4	152.9	139.5	2.18141	2.14157	10490	13400	3000
	M/160	2.284	228.4	100.2	128.2	2.00087	2.10780	8580	11450	2870
	M/200	1.8275	182.7	68.0	114.7	1.83251	2.05950	6012	9503	2951
	M/250	1.4620	146.2	40.0	105.6	1.60853	2.02360	5424	8473	3049
	M/320	1.1420	114.2	24.3	89.9	1.38561	1.95376	4370	7436	3066
	M/400	0.9137	91.3	23.6	67.7	1.37291	1.83059	3458	6220	2762
Apoftita.....	M/125	2.924	292.4	89.9	202.5	1.95376	2.30643	10490	13080	2500
	M/160	2.284	228.4	58.4	170	1.76641	2.23045	8580	11240	2600
	M/200	1.8275	182.7	36.5	146.2	1.56229	2.16495	6612	9679	3067
	M/250	1.4620	146.2	13.5	132.7	1.13033	2.12287	5424	8330	2906
	M/320	1.1420	114.2	6.6	107.6	0.81954	2.03181	4370	7113	2743
	M/400	0.9137	91.3	5.7	85.6	0.75587	1.93247	3458	5899	2441
Chabasita.....	M/125	2.924	292.4	134.9	157.5	2.13001	2.19728	10490	11620	1130
	M/160	2.284	228.4	75.2	153.2	1.87632	2.18526	8580	9707	1127
	M/200	1.8275	182.7	43.5	139.2	1.63849	2.14364	6612	8143	1531
	M/250	1.4620	146.2	22.5	123.7	1.35218	2.09237	5424	6899	1475
	M/320	1.1420	114.2	7.7	106.5	0.88649	2.02735	4370	6195	1825
	M/400	0.9137	91.3	4.5	86.8	0.65321	1.93852	3458	5133	1675
Desmina.....	M/125	2.924	229.4	206.9	85.5	2.31576	1.93197	10490	11840	1350
	M/160	2.284	228.4	150.4	78	2.17725	1.89209	8580	10070	1490
	M/200	1.8275	182.7	108.3	74.4	2.03463	1.87157	6012	8574	1962
	M/250	1.4620	146.2	77.2	69	1.88762	1.83885	5424	7296	1872
	M/320	1.1420	114.2	51	63.2	1.70757	1.80072	4370	6304	1934
	M/400	0.9137	91.3	38.7	52.6	1.58771	1.72099	3458	5241	1783

FUCHSINA NUEVA

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELÉC- TRICA ESPECIFICA a 35° = K X 10 ⁻⁷		Diferencia entre la conductividad Inicial y final	
	en Moles	gr. % ₁₀₀				C	X	Inicial	Final		
Heulandita.....	M/125	2.924	292.4	242.9	49.5	2.38543	1.60461	10490	11200	710	
	M/160	2.284	228.4	181	47.4	2.25708	1.67578	8580	9145	565	
	M/200	1.8275	182.7	137.7	137.7	45	2.13803	1.65321	6612	7574	962
	M/250	1.4620	146.2	103.2	103.2	43	2.01368	1.63347	5424	6427	1003
	M/320	1.1420	114.2	73.1	73.1	41.1	1.86392	1.61384	4370	5197	827
	M/400	0.9137	91.3	51.6	51.6	39.7	1.71205	1.59879	3458	4349	891
Hidronefelita.....	M/125	2.924	292.4	263.9	28.5	2.42144	1.45484	10490	10990	500	
	M/160	2.284	228.4	201.4	27	2.30406	1.43136	8580	8761	181	
	M/200	1.8275	182.7	155.8	155.8	20.9	2.19257	1.42975	6612	7474	862
	M/250	1.4620	146.2	121	121	25.2	2.08279	1.40140	5424	6010	586
	M/320	1.1420	114.2	90.9	90.9	23.3	1.95856	1.36736	4370	5214	844
	M/400	0.9137	91.3	68.8	68.8	22.5	1.83759	1.35218	3458	4044	586
Laumontita.....	M/125	2.924	292.4	143.9	148.5	2.15866	2.17173	10490	14020	3530	
	M/160	2.284	228.4	97.4	131	1.98856	2.11727	8580	11500	2920	
	M/200	1.8275	182.7	68	68	114.7	1.83251	6612	10140	3528	
	M/250	1.4620	146.2	39.4	39.4	106.8	1.59550	5424	8725	3301	
	M/320	1.1420	114.2	29.9	29.9	84.3	1.47507	4370	7372	3002	
	M/400	0.9137	91.3	10.7	10.7	80.6	1.02938	3458	6374	2916	
Natrolita.....	M/125	2.924	292.4	158.7	133.7	2.20058	2.12613	10490	13580	3090	
	M/160	2.284	228.4	115.9	112.5	2.06408	2.05115	8580	11410	2830	
	M/200	1.8275	182.7	72.4	72.4	110.3	1.85974	6612	9769	3157	
	M/250	1.4620	146.2	50.6	50.6	95.6	1.70415	5424	8289	2865	
	M/320	1.1420	114.2	32.1	32.1	82.1	1.50651	4370	7136	2706	
	M/400	0.9137	91.3	10.7	10.7	80.6	1.02938	3458	6014	2556	

FUCHSINA NUEVA

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	LOGARITMOS DE		CONDUCTIVIDAD ELEC- TRICA ESPECIFICA a 32° = K X 10 ⁻⁷		Diferencia entre la conductividad inicial y final		
	en Moles	gr. % ₁₀₀				C	X	Inicial	Final		Inicial	Final
Scolecita.....	M/125	2.924	292.4	264.4	28	2.42226	1.44716	10490	10730	240		
	M/160	2.284	228.4	200.5	27.9	2.30211	1.44560	8580	8761	181		
	M/200	1.8275	182.7	157.5	25.2	2.10728	1.40140	6612	7356	444		
	M/250	1.4620	146.2	123.6	22.6	2.09202	1.35111	5424	5920	496		
	M/320	1.1420	114.2	93.1	21.1	1.90895	1.32428	4370	4998	628		
	M/400	0.9137	91.3	68.8	22.5	1.83759	1.35218	3458	4113	655		
	M/125	2.924	292.4	166.4	126	2.22115	2.10037	10490	13430	2040		
	M/160	2.284	228.4	116.9	111.5	2.06781	2.04727	8580	11090	2510		
Tomsonita.....	M/200	1.8275	182.7	78.9	103.8	1.80708	2.01020	6612	9936	3324		
	M/250	1.4620	146.2	49.4	96.8	1.60373	1.98588	5424	8006	3422		
	M/320	1.1420	114.2	33.2	81	1.52114	1.90849	4370	7252	2882		
	M/400	0.9137	91.3	19.3	72	1.28556	1.85733	3458	6311	2853		
	M/125	2.924	292.4	98.9	193.5	1.99520	2.28668	10490	10880	390		
	M/160	2.284	228.4	64	164.4	1.86018	2.21590	8580	9302	722		
	M/200	1.8275	182.7	33.7	149	1.52763	2.17319	6612	7733	1121		
	M/250	1.4620	146.2	17.9	128.3	1.25285	2.10823	5424	6515	1091		
Arena N.º 2.....	M/320	1.1420	114.2	6.6	107.6	0.81954	2.03181	4370	5468	1098		
	M/400	0.9137	91.3	4.5	86.8	0.65321	1.93852	3458	4569	1111		
	M/125	2.924	292.4	53.9	238.5	1.73159	2.37749	10490	11400	910		
	M/160	2.284	228.4	30.6	197.8	1.48572	2.29623	8580	10075	1495		
	M/200	1.8275	182.7	7	157.7	0.84310	2.19783	6612	8657	2045		
	M/250	1.4620	146.2	4.5	141.7	0.65321	2.15137	5424	7183	1759		
	M/320	1.1420	114.2	--	x > 114.2	--	--	4370	5761	1391		
	M/400	0.9137	91.3	--	x > 91.3	--	--	3458	4686	1228		
Loess pampeano....	M/125	2.924	292.4	292.4	238.5	1.73159	2.37749	10490	11400	910		
	M/160	2.284	228.4	228.4	197.8	1.48572	2.29623	8580	10075	1495		
	M/200	1.8275	182.7	182.7	7	0.84310	2.19783	6612	8657	2045		
	M/250	1.4620	146.2	146.2	4.5	0.65321	2.15137	5424	7183	1759		
	M/320	1.1420	114.2	114.2	--	--	--	4370	5761	1391		
	M/400	0.9137	91.3	91.3	--	--	--	3458	4686	1228		

Discusión de los resultados obtenidos.

1.º—Todas las zeolitas fijan cantidades desiguales de colorantes, solamente hay dos zeolitas que presentan un poder de adsorción igual, estas son: la hidronefelita y la scolecita.

Según la cantidad fijada, podemos colocarlas en el siguiente orden: apofilita, chabasita, laumontita, analcima, natrolita, tomsonita, desmina, heulandita, hidronefelita y scolecita. Entre las dos primeras puede colocarse la arena núm. 2. El loess posee un poder de fijación mayor que cualquiera de las zeolitas por separado.

No se puede llegar a conclusión alguna entre su poder de fijación y su constitución química. Si quisiéramos relacionar los resultados obtenido con el loess y compararlo con el de cualquier zeolita, sería necesario demostrar con seguridad que en la tierra pampeana existe tal o cual zeolita, entonces podríamos sacar deducciones importantes, pero hasta ahora, es imposible por los métodos comunes de análisis obtener tal afirmación.

Se podría efectuar un análisis racional de la tierra y compararlos con otros análisis racionales efectuados con todas las zeolitas. Luego determinar la cantidad de colorante que se fija en cada una de las partes separadas por el análisis y establecer si es posible alguna relación.

El método siguiente sería aconsejado para esta clase de determinaciones:

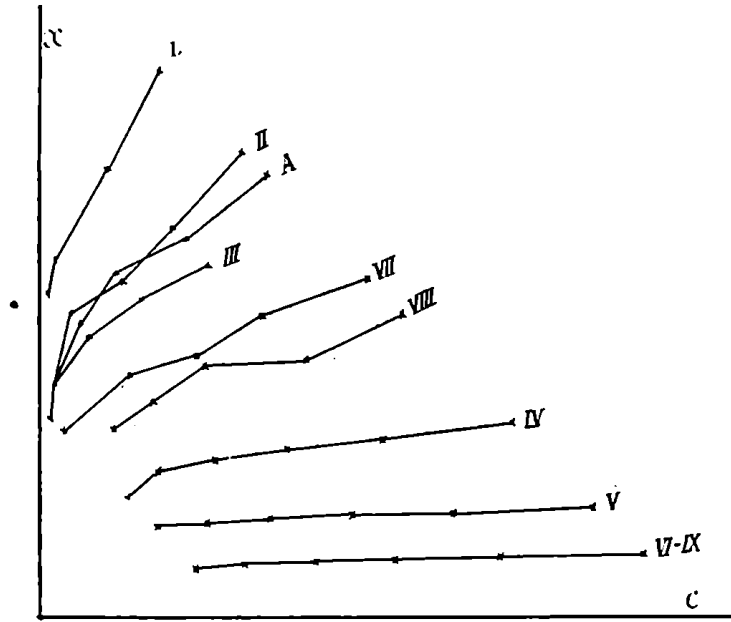
- | | |
|--|--|
| 1.º Tratamiento con solución de CO_3Na_2 y NaOH , quedaría..... | { Soluble. — Sílice libre, amorfa y soluble, alúmina, etc.
Insoluble. — Silicatos zeolíticos, caolín, feldespatos, cuarzo, etc. |
| 2.º Tratamiento de la parte insoluble de (1), con HCl concentrado..... | { Soluble. — Bases zeolíticas.
Insoluble. — Sílice de las zeolitas, feldespatos, cuarzo, caolín, etc. |
| 3.º Tratamiento del precipitado anterior con solución $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$. | { Soluble. — Sílice de las zeolitas.
Insoluble. — Caolín, feldespatos, cuarzo, etc. |
| 4.º Tratamiento del residuo anterior con SO_4H_2 concentrado..... | { Soluble. — Bases de caolín.
Insoluble. — Sílice de caolín, feldespatos, cuarzo, etc. |
| 5.º Tratamiento con $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ del precipitado anterior..... | { Soluble. — Sílice de caolín.
Insoluble. — Feldespato, cuarzo, etc. |
| 6.º Disgregación con CO_3Na_2 del residuo insoluble y dosaje de todos los elementos. | |

Este análisis racional podría ser acertado, es decir, llegar hasta la solubilización de la sílice de las zeolitas y determinar la adsorción de colorante en la parte insoluble del segundo tratamiento y en la del tercer tratamiento, por diferencia podríamos obtener el valor correspondiente a las zeolitas y relacionarlo entonces con los datos que he obtenido con los minerales puros.

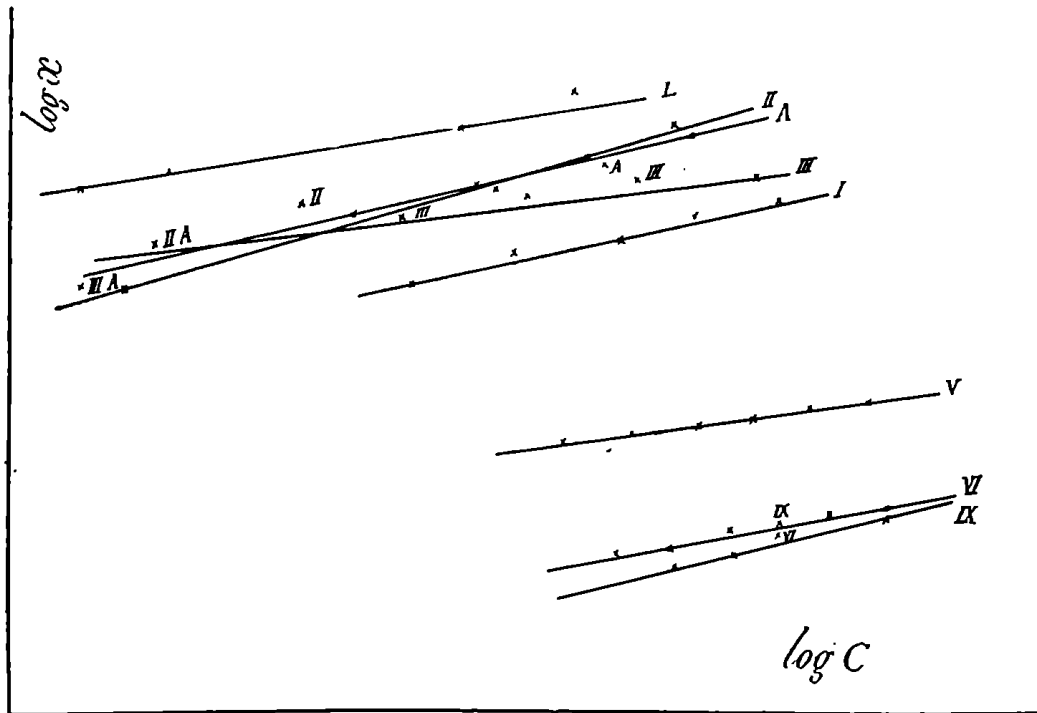
2.º—Respecto a la conductividad eléctrica, se han obtenido resultados análogos con los de los otros colorantes básicos. Aumento de conductividad con una constancia bien marcada en las diferencias entre la conductividad inicial y la final, aunque en ciertos casos se hayan presentado ciertas anomalías (Heulandita, Scolectita, Hidronefelita, Arena (N.º 2) y Loess). Este aumento de conductividad debe ser atribuído como en los casos anteriores a intercambios químicos entre la base del colorante y las zeolitas y entre el ión Cl del colorante y las bases de los minerales. Se obtuvo precipitado de AgCl al tratar el líquido incoloro con NO₃Ag, después de adsorción, lo que pone en evidencia el aumento de la conductividad.

VALORES DE $\frac{1}{p}$ OBTENIDOS CON FUCHSINA NUEVA

COMBINANDO LOS VALORES DE X Y C DE LAS SIGUIENTES CONCENTRACIONES	Analcima	Apoftita	Chabasita	Desmina	Heulandita	Hidronefelita	Laumontita	Natrolita	Scolectita	Tomsonita	Arena N.º 1	Loess
M/125 - M/250	0.20	0.22	0.13	0.21	0.16	0.15	0.25	0.29	0.28	0.21	0.24	M/125-M/200 0.20
M/160 - M/320	0.25	0.20	0.16	0.19	0.15	0.18	0.37	0.24	0.36	0.25	0.18	M/160-M/250 0.17
M/200 - M/400	0.49	0.28	0.20	0.33	0.12	0.21	0.19	0.16	0.14	0.25	0.26	0.17
M/125 - M/320	0.24	0.24	0.13	0.21	0.20	0.18	0.36	0.30	0.27	0.27	0.21	M/125-M/250 0.20
M/160 - M/400	0.44	0.31	0.20	0.29	0.14	0.17	0.22	0.14	0.20	0.24	0.24	0.20



N.º 7



N.º 8

3.º — Trazando las curvas correspondientes a cada zeolita, de un modo igual al efectuado con los otros colorantes, se obtiene en ciertos casos una línea recta o casi recta, como por ejemplo, en la Heulandita (V) (gráfico núm. 7), hidronefelita (VI) y scolecita (IX); líneas quebradas como en la laumontita (VII) y natrolita (VIII) y líneas con una forma parecida a las curvas de adsorción en el caso de la apofilita (II), arena (A), chabasita (III), desmina (IV) y loess (L), lo que daría a suponer que serían estos últimos casos fenómenos de adsorción. Parece que concordaría este resultado con la constancia de los valores $1/v$; pero puede descartarse desde el principio este modo de ver, teniendo en cuenta, el fenómeno de precipitación o floculación del colorante que se produce simultáneamente con el de fijación, sería una simple casualidad, que la cantidad fijada y precipitada estuviera en relación con la no fijada, según la ecuación de las combinaciones de adsorción. Además, si consideramos la heulandita (V), la hidronefelita (VI) y la scolecita (IX), que presentan valores casi constantes de $1/v$, nos encontramos con líneas que no tienen nada de similar con las de adsorción, pues son líneas rectas. Resultado en desacuerdo con los valores constante de $1/v$.

Si consideramos las rectas obtenidas con los logaritmos de x y C , llevados en un sistema de ejes ortogonales, nos encontramos con líneas rectas (gráfico núm. 8), que presentan todo el carácter de un fenómeno de adsorción y estarían de acuerdo con los valores hallados de $1/v$, pero como ya lo he expresado anteriormente debemos desechar este modo de ver y considerar la fijación de la fuchsina nueva por las zeolitas como un fenómeno complejo, aunque a primera vista nos parezca sencillo.

4.º—Como en los casos anteriores no he encontrado relación alguna entre la cantidad fijada y la no fijada.

5.º—Como conclusión final, podemos expresarnos de la misma manera que con los otros colorantes, es decir, el fenómeno es múltiple, no hay solo absorción y adsorción, sino también, reacción química y floculación del colorante.

ÁCIDO PICRICO

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Concentración del colorante después de la adsorción	- X = Aumento de concentración	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ESPECÍFICA a 20° = K X 10 ⁻⁶		Diferencia entre la conductividad inicial y final
	en Moles	gr. 100				Inicial	Final	
Analcima.....	M/50	4.5840	458.4	476.4	18	7537	1798	5739
	M/100	2.2920	229.2	241.2	12	4104	999.2	3104.8
	M/125	1.8336	183.3	191.4	11.1	3348	839	2509
	M/200	1.1460	114.6	126.6	12	2142	719.6	1422.4
	M/250	0.9168	91.6	101.6	10	1619	584.4	1034.6
Apoftilita.....	M/50	4.5840	458.4	479.4	21	7537	1888	5649
	M/100	2.2920	229.2	246.2	17	4104	1140	3024
	M/125	1.8336	183.3	196.7	13.4	3248	1043	2205
	M/200	1.1460	114.6	124.6	10	2142	753	1389
	M/250	0.9168	91.6	100.6	9	1619	572	1047
Chabasita.....	M/50	4.5840	458.4	478.4	20	7537	1894	5643
	M/100	2.2920	229.2	243.2	14	4104	983.1	3180.9
	M/125	1.8336	183.3	196.7	13.4	3348	805.8	2452.2
	M/200	1.1460	114.6	128.6	14	2142	582.9	1559.1
	M/250	0.9168	91.6	99.6	8	1619	456.1	1162.9
Desmina.....	M/50	4.5840	458.4	478.4	20	7537	2350	5187
	M/100	2.2920	229.2	243.2	14	4104	991	3173
	M/125	1.8336	183.3	197.3	14	3348	873.5	2474.5
	M/200	1.1460	114.6	128.1	13.5	2142	597.6	1544.4
	M/250	0.9168	91.6	97.6	6	1619	501.1	1117.9
Heulandita.....	M/50	4.5840	458.4	473.4	15	7537	2292	5245
	M/100	2.2920	229.2	242.2	13	4104	1023	3141
	M/125	1.8336	183.3	196.7	13.4	3348	902.4	2415.6
	M/200	1.1460	114.6	123.6	9	2142	561.6	1580.4
	M/250	0.9168	91.6	96.6	5	1619	424.9	1194.1
Hidroncefelita.....	M/50	4.5840	458.4	474.4	16	7537	1653	5884
	M/100	2.2920	229.2	242.2	13	4104	937.4	3226.6
	M/125	1.8336	183.3	195.6	12.3	3348	814.1	2533.9
	M/200	1.1460	114.6	124.6	10	2142	515.6	1626.4
	M/250	0.9168	91.6	98.6	7	1619	422	1197

ÁCIDO PICRICO

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Concentración del colorante después de la adsorción	- X = Aumento de concentración	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ESPECÍFICA a 25° = K x 10 ⁻⁶		Diferencia entre la conductividad Inicial y final
	en Moles	gr. % ₁₀₀				Inicial	Final	
Laumontita.....	M/50	4.5840	458.4	478.4	20	7537	2233	5304
	M/100	2.2920	229.2	247.2	18	4164	1359	2805
	M/125	1.8336	183.3	199.8	16.5	3348	1277	2071
	M/200	1.1400	114.0	130.6	16	2142	931	1211
	M/250	0.9168	91.6	100.6	9	1619	700.9	918.1
Natrolita	M/50	4.5840	458.4	478.4	20	7537	1959	5578
	M/100	2.2920	229.2	245.2	16	4164	1305.5	2858.5
	M/125	1.8336	183.3	200.3	17	3348	1132	2216
	M/200	1.1400	114.0	120.6	6	2142	812.6	1329.4
	M/250	0.9168	91.6	97.0	5.4	1619	609.4	949.6
Scolecita.....	M/50	4.5840	458.4	474.4	16	7537	1716	5821
	M/100	2.2920	229.2	242.2	13	4164	943.1	3220.9
	M/125	1.8336	183.3	196.3	13	3348	788.3	2559.7
	M/200	1.1400	114.0	124.6	10	2142	526.8	1015.2
	M/250	0.9168	91.6	98.6	7	1619	422	1197
Tomsonita	M/50	4.5840	458.4	488.4	30	7537	2308	5229
	M/100	2.2920	229.2	251.2	22	4164	1398	2766
	M/125	1.8336	183.3	203.3	20	3348	1215	2133
	M/200	1.1400	114.0	133.6	19	2142	892.3	1249.7
	M/250	0.9168	91.6	107.6	16	1619	727.3	891.7
Arena N.º 1.....	M/50	4.5840	458.4	472.5	14.1	7537	5011	2526
	M/100	2.2920	229.2	238.3	9.1	4164	1985	2179
	M/125	1.8336	183.3	192.5	9.2	3348	1207	2081
	M/200	1.1400	114.0	120.4	5.8	2142	661.7	1480.3
	M/250	0.9168	91.6	94.0	2.4	1619	432.3	1186.7
Loess pampeano.....	M/50	4.5840	458.4	472.5	14.1	7537	3575	3962
	M/100	2.2920	229.2	243.1	13.9	4164	1322	2842
	M/125	1.8336	183.3	194.4	11.1	3348	956.7	2391.3
	M/200	1.1400	114.0	119.2	4.6	2142	580.4	1561.6
	M/250	0.9168	91.6	94.0	2.4	1619	444.7	1174.3

b) COLORANTES ACIDOS

Los colorantes ácidos ensayados no presentan fenómenos bien determinados, la cantidad fijada es pequeña y por lo tanto los datos obtenidos no pueden ser muy precisos por la imposibilidad de determinar con exactitud varios décimos de milígramo o un milígramo, según los métodos comunes de dosaje.

No he calculado los valores de las constantes $\frac{1}{n}$ y β por ser poco exactos los datos hallados. No entraré en mayores explicaciones sobre la fijación de estos colorantes, por no poder trazar las curvas, ni calcular las constantes correspondientes, según las razones expuestas anteriormente.

ACIDO PICRICO

Fué dosado con una solución de azul de metileno.

Discusión de los resultados obtenidos.

1.º — Este colorante origina una fijación distinta de todos los demás; en lugar de ser adsorbido por las zeolitas y disminuir su concentración en el líquido exterior, esta última aumenta y las zeolitas toman un débil tinte amarillo, es decir, que hay una pequeña fijación o adsorción; pero según parece estos minerales son más ávidos del disolvente que de la sustancia disuelta, produciendo de este modo una *adsorción negativa* en el sentido de Lagergren. (Véase Cap. IV — Adsorción de soluciones).

El aumento de concentración del colorante no es proporcional a la concentración empleada, es decir, que el porcentaje del aumento no está en relación con la solución primitiva. Esta adsorción negativa o débilmente positiva podría ser explicada por la presión de adsorción (Lagergren) o por el cambio de tensión superficial del agua producido por el colorante (Gibbs) o por la formación de una membrana semipermeable (permeable para el agua). (Herzog).

Respecto a la primera hipótesis, se podría suponer que el ácido pícrico en solución siendo adsorbido débilmente por las zeolitas, provocaría por la influencia de la presión de adsorción sobre su solubilidad, una adsorción positiva débil o negativa, la que no es una verdadera adsorción, porque es bien sabido que ésta debe ser producida por una atracción de la superficie del adsorbente sobre la sustancia disuelta.

Se podría también admitir que en la envoltura delgada de agua que rodea a todo gránulo, la solubilidad del ácido pícrico disminuye, lo que equivale a una dilución en las envolturas de los gránulos y por consiguiente, a un aumento de la concentración en el líquido exterior.

En lo que concierne al cambio de tensión superficial que podría provocar esta adsorción negativa, haré al final de las experiencias unas consideraciones sobre la relación de la tensión superficial con la adsorción.

En lo que respecta a la membrana semipermeable, se podría suponer que los gránulos de las zeolitas actuarían como cuerpos porosos, permeables solamente para el disolvente y no para el cuerpo disuelto, y que la cantidad fijada sería debida a una adsorción superficial débil, sin que intervinieran fenómenos internos de absorción.

2.º — Pasando a los datos obtenidos en la conductividad, antes y después de la fijación, encontramos resultados diferentes a los hallados con los colorantes básicos, es decir, que la conductividad disminuye en lugar de aumentar.

Si la adsorción fuese positiva, estos resultados concordarían con la disminución de la concentración, pero al contrario, la concentración aumenta.

Para explicar este punto deberíamos cerciorarnos de la clase de fenómenos que se producen, ya sean físicos o químicos, y entonces podríamos sacar algunas conclusiones al respecto.

La presencia de las zeolitas no puede provocar este cambio porque con los otros colorantes se han producido fenómenos inversos.

3.º — La única conclusión que podemos deducir es la siguiente: que con el ácido pícrico la adsorción o fijación es negativa y que la causa que la produce nos es desconocida.

AMARILLO NAFTOL S

Fué dosado con azul de metileno. Los datos obtenidos van consignados en los cuadros siguientes:

•

AMARILLO NAFTOL S.

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ESPECÍFICA a 32° = K X 10 ⁻⁶		Diferencia entre la conductividad inicial y final
	en Moles	gr. % ₁₀₀				Inicial	Final	
Analcima.....	M/100	3.580	358.	351.2	6.8	3042	3148	106
	M/125	2.864	286.4	281.9	4.5	2471	2595	124
	M/160	2.237	223.7	218.5	5.2	2009	2030	21
	M/200	1.790	179.	176.7	2.3	1587	1645	58
	M/250	1.432	143.2	141.4	1.8	1332	1419	87
Apoftita.....	M/100	3.580	358.	351.2	6.8	3042	3200	167
	M/125	2.864	286.4	281.9	4.5	2471	2651	180
	M/160	2.237	223.7	218.5	5.2	2009	2071	62
	M/200	1.790	179.	176.7	2.3	1587	1712	125
	M/250	1.432	143.2	141.4	1.8	1332	1473	141
Chabasita.....	M/100	3.580	358.	353.4	4.6	3042	* 2011	* 131
	M/125	2.864	286.4	281.	5.4	2471	* 2302	* 79
	M/160	2.237	223.7	219.3	4.4	2009	* 1867	* 112
	M/200	1.790	179.	177.9	1.1	1587	* 1529	* 58
	M/250	1.432	143.2	142.3	0.9	1332	1343	11
Desmina.....	M/100	3.580	358.	351.2	6.8	3042	* 2944	* 98
	M/125	2.864	286.4	282.8	3.6	2471	* 2455	* 16
	M/160	2.237	223.7	220.	3.7	2009	* 1897	* 112
	M/200	1.790	179.	177.9	1.1	1587	1592	5
	M/250	1.432	143.2	141.4	1.8	1332	1356	24
Heulandita.....	M/100	3.580	358.	351.6	6.4	3042	* 2902	* 140
	M/125	2.864	286.4	281.2	5.2	2471	2503	28
	M/160	2.237	223.7	221.0	2.7	2009	* 1050	* 59
	M/200	1.790	179.	177.9	1.1	1587	* 1575	* 12
	M/250	1.432	143.2	142.3	0.9	1332	1356	24
Hidronefita.....	M/100	3.580	358.	351.2	6.8	3042	* 2959	* 83
	M/125	2.864	286.4	281.2	5.2	2471	2489	18
	M/160	2.237	223.7	220.1	3.6	2009	* 1952	* 57
	M/200	1.790	179.	177.9	1.1	1587	1600	13
	M/250	1.432	143.2	141.4	1.8	1332	1353	21

* Indica disminución de la conductividad eléctrica.

AMARILLO NAFTOL S.

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C = Cantidad del colorante no adsorbido en 100 cm. ³ mmgr.	X = Cantidad del colorante adsorbido mmgr.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA a 32° = K X 10 ⁻⁴		Diferencia entre la conductividad Inicial y final
	en Moles	gr. % ₁₀₀				Inicial	Final	
Laurionita.....	M/100	3.580	358.	352.8	5.2	3042	* 2959	* 83
	M/125	2.864	286.4	282.8	3.6	2471	* 2405	* 6
	M/160	2.237	223.7	221.4	2.3	2009	2062	53
	M/200	1.790	179.	177.9	1.1	1587	1620	33
	M/250	1.432	143.2	142.3	0.9	1332	1370	38
Natrolita.....	M/100	3.580	358.	351.2	6.8	3042	* 2929	* 113
	M/125	2.864	286.4	281.	5.4	2471	2525	54
	M/160	2.237	223.7	218.5	5.2	2009	2057	48
	M/200	1.790	179	170.7	2.3	1587	1655	68
	M/250	1.432	143.2	141.4	1.8	1332	1377	45
Scolecita.....	M/100	3.580	358.	351.4	6.6	3042	* 2967	* 75
	M/125	2.864	286.4	281.8	4.6	2471	2471	0
	M/160	2.237	223.7	219.3	4.4	2009	* 1740	* 269
	M/200	1.790	179.	176.7	2.3	1587	1636	49
	M/250	1.432	143.2	142.3	0.9	1332	1385	53
Tomsonita.....	M/100	3.580	358.	352.8	5.2	3042	* 2982	* 60
	M/125	2.864	286.4	283.4	3.	2471	* 2465	* 6
	M/160	2.237	223.7	221.	2.7	2009	2059	50
	M/200	1.790	179.	176.7	2.3	1587	1617	30
	M/250	1.432	143.2	141.4	1.8	1332	1396	64
Arena N.º 1.....	M/100	3.580	358.	352.8	5.2	3042	* 2993	* 49
	M/125	2.864	286.4	281.8	4.6	2471	* 2397	* 74
	M/160	2.237	223.7	220.1	3.6	2009	2028	19
	M/200	1.790	179.	176.7	2.3	1587	1601	14
	M/250	1.432	143.2	142.3	0.9	1232	1401	69
Loess pampeano.....	M/100	3.580	358.	351.9	6.1	3042	* 2944	* 98
	M/125	2.864	286.4	281.8	4.6	2471	* 2447	* 24
	M/160	2.237	223.7	220.1	3.6	2009	* 1976	* 33
	M/200	1.790	179.	176.7	2.3	1587	* 1575	* 12
	M/250	1.432	143.2	141.4	1.8	1332	1360	28

* Indica disminución de la conductividad eléctrica.

Este colorante es adsorbido en pequeña cantidad, no presenta una adsorción proporcional a la concentración, es decir, que las cantidades adsorbidas deberían disminuir de un modo regular a medida que la concentración primitiva disminuye.

Esta anomalía de los resultados debe atribuirse: 1.º al método de dosaje cuya exactitud oscila entre uno y tres miligramos por ciento de colorante, y como las cantidades adsorbidas alcanzan a varios miligramos resulta por esta causa, que las cifras obtenidas no pueden ser muy exactas, produciéndose de este modo, las irregularidades en los resultados; 2.º otra causa de error, estriba en las concentraciones usadas cuyo porcentaje es muy próximo, resultando que un error pequeño en el dosaje acompañado de la pequeña cantidad adsorbida, dan lugar a estas anomalías.

Los datos de conductividad no han sido muy regulares; dos zeolitas (analcima y apofilita) presentan un aumento de su conductividad después de la adsorción. Las otras, exceptuando la chabasita y el loess, presentan conductividades anormales, es decir, a concentraciones fuertes (M/100 — M/125) la conductividad final es menor que la inicial en todas las concentraciones, con excepción en la de menor porcentaje (M/250).

Un descenso en la conductividad estaría de acuerdo con la disminución de la concentración, pero un ascenso y un descenso en un mismo mineral, no sabría darle una explicación segura; sería necesario profundizar más estas clases de adsorciones y demostrar si existen verdaderos intercambios químicos.

De las diferencias de conductividades no se puede deducir ninguna conclusión por las anomalías anteriormente citadas.

FUCHSINA ACIDA

Fué dosada con el azul de noche, otros colorantes como el azul Victoria B y el azul Victoria Nuevo no dieron resultados prácticos por ser poco solubles en agua.

FUCHSINA ÁCIDA

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgr.	C Concentración final	± X Cantidad adsorbida ó aumento de la concentración final	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ESPECÍFICA a 32° = K X 10 - 6		Diferencia entre la conductividad inicial y final
	en Moles	gr. %/100				Inicial	Final	
Analcima.....	M/160	3.906	390.6	381	9.6	3687	3997	310
	M/200	3.125	312.5	312.5	0	3001	3263	262
	M/250	2.500	250	250	0	2465	2769	304
	M/320	1.953	195.3	199	- 3.7	1991	2204	213
Apopilita.....	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1839	231
	M/160	3.906	390.6	390.6	0	3687	3962	275
	M/200	3.125	312.5	312.5	0	3001	3213	212
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2742	277
Chabasita.....	M/320	1.953	195.3	197	- 1.7	1991	2154	163
	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1832	224
	M/160	3.906	390.6	386	4.6	3687	* 3649	* 38
	M/200	3.125	312.5	309.4	3.1	3001	* 2940	* 61
Desmina.....	M/250	2.500	250	250	0	2465	* 2447	* 18
	M/320	1.953	195.3	195.3	0	1991	* 1975	* 16
	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1764	156
	M/160	3.906	390.6	386	4.6	3687	3716	29
Heulandita.....	M/200	3.125	312.5	312.5	0	3001	3029	28
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2481	16
	M/320	1.953	195.3	203	- 7.7	1991	1991	0
	M/400	1.562	156.2	156.2	0	1608	1680	72
Hidronefelita.....	M/160	3.906	390.6	381	9.6	3687	3804	117
	M/200	3.125	312.5	312.5	0	3001	3033	32
	M/250	2.500	250	250	0	2465	2600	135
	M/320	1.953	195.3	195.3	0	1991	2002	11
Hidronefelita.....	M/400	1.562	156.2	156.2	0	1608	1764	156
	M/160	3.906	390.6	386	4.6	3687	3770	83
	M/200	3.125	312.5	309.4	3.1	3001	3061	60
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2544	79
	M/320	1.953	195.3	195.3	0	1991	2052	61
	M/400	1.562	156.2	153.1	- 3.1	1608	1701	93

* Indica disminución de la conductividad eléctrica.

FUCHSINA ÁCIDA

SUSTANCIA ADSORBENTE	CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE		Cantidad del colorante en 100 cm. ³ mmgt.	C Concentración final	± X Cantidad adsorbida ó aumento de la concentración final	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ESPECÍFICA a 32° = K X 10 ⁻⁶		Diferencia entre la conductividad inicial y final
	en Moles	gr. % ₁₀₀				Inicial	Final	
Laumontita.....	M/160	3.906	390.6	390.6	0	3687	4017	330
	M/200	3.125	312.5	318	- 5.5	3001	3295	294
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2717	252
	M/320	1.953	195.3	203	- 7.7	1991	2229	238
	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1801	193
	M/160	3.906	390.6	390.6	0	3687	4035	348
Natrolita.....	M/200	3.125	312.5	318	- 5.5	3001	3268	267
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2744	279
	M/320	1.953	195.3	203	- 7.7	1991	2190	199
	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1808	200
	M/160	3.906	390.6	386	4.6	3687	3789	102
	M/200	3.125	312.5	309.4	3.1	3001	3037	36
Stolecita.....	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2505	100
	M/320	1.953	195.3	195.3	0	1991	2052	61
	M/400	1.562	156.2	153.1	3.1	1608	1695	87
	M/160	3.906	390.6	390.6	0	3687	3887	200
	M/200	3.125	312.5	312.5	0	3001	3227	226
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2700	235
Tomsonita.....	M/320	1.953	195.3	203	- 7.7	1991	2178	187
	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1810	202
	M/160	3.906	390.6	386	4.6	3687	* 3675	* 12
	M/200	3.125	312.5	309.4	3.1	3001	* 2978	* 33
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	* 2460	* 5
	M/320	1.953	195.3	197	- 1.7	1991	* 1983	* 8
Arena N.° 2.....	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1633	25
	M/160	3.906	390.6	386	4.6	3687	3743	56
	M/200	3.125	312.5	309.4	3.1	3001	3021	20
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2519	54
	M/320	1.953	195.3	197	- 1.7	1991	2027	36
	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1711	103
Loess pampeano.....	M/160	3.906	390.6	386	4.6	3687	3743	56
	M/200	3.125	312.5	309.4	3.1	3001	3021	20
	M/250	2.500	250	254.9	- 4.9	2465	2519	54
	M/320	1.953	195.3	197	- 1.7	1991	2027	36
	M/400	1.562	156.2	159.5	- 3.3	1608	1711	103

Con este colorante se pone en evidencia la influencia del carácter de los colorantes en la fijación de éstos por las zeolitas. Las dos fuchsinas básicas ya tratadas son adsorbidas o fijadas en cantidades relativamente grandes, mientras que ésta con carácter ácido—por las agrupaciones que contiene—presenta en determinadas zeolitas y en ciertas concentraciones, una adsorción positiva muy débil, una adsorción nula o una adsorción negativa.

Las cantidades fijadas no guardan relación alguna con las concentraciones iniciales, porque en una misma zeolita se han presentado los tres casos, es decir, adsorción positiva, nula y negativa.

Puede considerarse como causa de estas anomalías, la poca exactitud del método de dosaje, que alcanza a 1-3 mm. gr. %, que en el presente caso sería de suma importancia por la cantidad tan pequeña de colorante adsorbida.

En la fijación de fuchsina ácida, se han presentado fenómenos de decoloración, producidos no por la adsorción, sino por la reacción de agua comunicada por las zeolitas (alcalina). En la analcima, apofilita, laumontita, natrolita y tomsonita, la solución del colorante se decoloró casi por completo, quedó débilmente teñida; si comparamos este resultado con el primer cuadro, sobre los ensayos con agua, resultan que estos fenómenos concuerdan con la alcalinidad del líquido producida por estos mismos minerales, es decir, que habría destrucción de la oposición funcional que origina el carácter colorante de los compuestos del trifenilmetano, pasando a leucobases. Estos minerales no han tomado color alguno. Las otras zeolitas, como la chabasita, desmina, heulandita, hidronefelita y scolecita, presenta una adsorción muy débil y la solución del colorante no ha sufrido alteración alguna. Fenómeno igual se produjo con la arena y loess pampeano.

Los resultados de conductividad no pueden conducir a ninguna conclusión, como con los otros colorantes ácidos se obtuvieron conductividades irregulares que no pueden aclararnos nada sobre esta clase de fijación o adsorción.

c) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Estos ensayos se efectuaron a 60° y en lugar de frascos con tapón esmerilado se emplearon ampollas cerradas al soplete para que no hubiera evaporación del disolvente.

Las zeolitas, como también la arena número 2 y el loess, permanecieron tres días a dicha temperatura, al cabo de los cuales se trasvasó por decantación una parte de la solución restante a otros frascos que se mantuvieron a una temperatura constante (32°). El dosaje del colorante no adsorbido, como también las determinaciones de conductividad, se hicieron en iguales condiciones a los ensayos anteriores.

En el cuadro siguiente consigno los resultados obtenidos y al lado de los datos a 60° he colocado los hallados a 32° para hacer resaltar la influencia de la temperatura.

FUCHSINA NUEVA

ENSAYOS A 60°

Conc. = $M/200 = 1.8275 \%$ — Conduct. eléc. esp. inicial a 32° = $K \times 10^{-7} = 6490$

SUSTANCIA ADSORBENTE	Valores de C de los ensayos a		Valores de X de los ensayos a		Conductividad eléctrica específica final a 32° = $K \times 10^{-7}$ de los ensayos a		Diferencia entre la conductividad inicial y final de los ensayos a	
	32°	60°	32°	60°	32°	60°	32°	60°
Analcima.....	68	5.6	114.7	177.1	9563	10600	2951	4110
Apofilita.....	36.5	19.7	142.6	163	9679	9763	3067	3273
Chabasita.....	43.5	28	139.2	179.9	8143	9763	1531	3273
Desmina.....	108.3	92.7	74.4	90	8574	7320	1962	* 830
Heulandita.....	137.7	78.7	45	104	7574	7992	962	1502
Hidronefelita.....	155.8	109.6	26.9	73.1	7474	7893	862	1403
Laumontita.....	68	1.4	114.7	181.3	10140	10110	3528	3620
Natrolita.....	72.4	1.4	110.3	181.3	9769	11110	3157	4620
Scolecita.....	157.5	98.4	25.2	84.3	7356	7661	744	1171
Tomsonita.....	78.9	8.4	103.8	174.3	9936	10720	3324	4230
Arena N.º 2.....	33.7	14.0	149	168.7	7733	8062	1121	1572
Loess pampeano.....	7.0	2.8	157.7	179.9	8657	8662	2045	2172

De la simple observación de este cuadro puede ponerse en evidencia la influencia de la temperatura y deducir que esta favorece la fijación de los colorantes por las zeolitas y al mismo tiempo su intercambio químico (según los resultados obtenidos con la conductividad eléctrica).

d) INFLUENCIA DEL TIEMPO

Los resultados que a continuación expongo corresponden a unas experiencias de fijación, efectuadas en iguales condiciones a las anteriores (c), pero en lugar de permanecer tres días a una temperatura de 32°, permanecieron treinta días para poder determinar si el equilibrio se establece ya a los tres días o si es necesario mayor tiempo para obtenerlo.

FUCHSINA NUEVA

ENSAYOS A 32° DURANTE 30 DÍAS

Concentración = $M/200 = 1.8275 \%$ — Conductividad eléctrica inicial a 32° = $= K \times 10^{-7} = 6490$.

SUSTANCIA ABSORBENTE	Valores de C de los ensayos durante		Valores de X de los ensayos durante		Conductividad eléctrica específica final a 32° = $K \times 10^{-7}$ de los ensayos durante		Diferencia entre la conductividad inicial y final de los ensayos durante	
	3 días	30 días	3 días	30 días	3 días	30 días	3 días	30 días
	Analcima.....	68	2.8	114.7	179.9	9563	11500	2951
Apofilita.....	36.5	0	146.2	182.7	9679	10625	3067	4135
Chabasita.....	43.5	2.8	139.2	179.9	8143	9688	1531	3198
Desmina.....	108.3	89.9	74.4	92.8	8574	7093	1962	* 603
Heulandita.....	137.7	78.7	45	104	7574	7595	962	1105
Hidronefelita.....	155.8	106.8	26.9	75.9	7474	7566	862	1076
Laumontita.....	68	0.8	114.7	181.9	10140	11540	3528	5050
Natrolita.....	72.4	0	110.3	182.7	9769	11290	3157	4800
Scolecita.....	157.5	98.4	25.2	84.3	7356	7321	744	831
Tomsonita.....	78.9	2.8	103.8	179.9	9936	11595	3324	5105
Arena N.º 2.....	33.7	5.6	149	177.1	7733	7970	1121	1480
Loess pampeano.....	7	2.8	157.7	179.9	8657	8781	2045	2291

De los resultados obtenidos puedo deducir:

1.º Para que el equilibrio se establezca, es necesario mayor tiempo de contacto.

2.º Al principio, las cantidades adsorbidas son relativamente grandes; en los tres primeros días se adsorben la mayor parte y lo restante es absorbido con lentitud.

3.º Las cantidades que figuran como fijadas, no corresponden totalmente a lo adsorbido, pues se ha notado mayor coagulación del colorante.

4.º Se nota un aumento siempre creciente de la conductividad eléctrica, que está de acuerdo con la mayor cantidad de colorante fijado, en relación a su intercambio químico.

5. — Interpretación general de los fenómenos estudiados.

1.º — Variación de la conductividad eléctrica

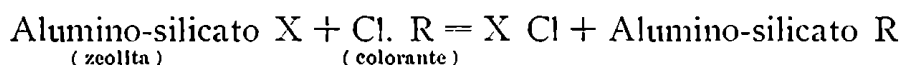
Por medio de las determinaciones de conductividad eléctrica antes y después de la adsorción, he podido prever las clases de fenómenos que se producen en la fijación de colorantes ácidos y básicos.

En primer lugar, se pone en evidencia la influencia del carácter

ácido o básico del colorante, produciéndose una fijación pequeña o grande, respectivamente.

La variación de conductividad eléctrica con los colorantes ácidos no nos puede aclarar nada sobre la clase de fenómenos que tienen lugar con estos colorantes; pero con los básicos, la conductividad eléctrica nos lleva a admitir que en la fijación de estos últimos por las zeolitas se producen fenómenos de orden químico, es decir, intercambio químico de las zeolitas con las materias colorantes con fijación de la base del colorante (tetrametilitionina en el caso del azul de metileno, pararosanilina con la fuchsina, etc) por parte de las zeolitas y combinación del Cl de la materia colorante con las bases de estos minerales; cuyas sales formadas pasan en solución provocando el aumento de la conductividad eléctrica después de la adsorción.

Este intercambio puede ser expresado por la ecuación siguiente:



Guiado por los resultados obtenidos con la conductividad eléctrica hice unos ensayos empleando chabasita, loess y como materia colorante usé fuchsina nueva con una concentración = $M/200 = 1.8275 \text{ ‰}$

A quince gramos de loess y a diez y ocho de chabasita agregué 250 cm.³ de la solución del colorante, agitando dos veces por día durante veinte días a una temperatura constante (32°). Al término de los cuales determiné conductividad eléctrica y sobre el líquido incoloro, decantado y filtrado determiné residuo a 110° y al rojo, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO y Cl.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

$$\text{Conductividad eléctrica específica (a 32°) = K} \times 10^{-7} \left\{ \begin{array}{l} \text{Inicial} = 6490 \\ \text{Final} \left\{ \begin{array}{l} \text{Chabasita} = 20970 \\ \text{Loess} = 18050 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

		Chabasita	Loess
Examen químico	Residuo a 110°	% 0.0638	% 0.0518
	" al rojo	0.0438	0.0378
	SiO ₂	0.0038	0.0057
	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.0007	0.0010
	Ca	0.0177	0.0073
	MgO	0.0031	0.0027
	Cl	0.0180	0.0178

Cloro teórico correspondiente a la fuchsina nueva a una concentración de $M/200 = \text{‰ } 0.01775$.

De la simple observación de los datos obtenidos puedo establecer que el aumento de conductividad eléctrica corresponde al cloro de la materia colorante que ha permanecido en solución combinado con las bases de la zeolita o del loess. La cantidad teórica de Cl correspon-

diente a la fuchsina nueva a una concentración de $M/200$ es igual a 0.01775 %, que concuerda con la hallada en el líquido incoloro después de la adsorción.

Las cantidades de Ca y Mg encontradas en solución son suficientes para saturar el cloro hallado, por lo tanto es un resultado que comprueba mayormente la deducción que había hecho, respecto al aumento de la conductividad eléctrica después de la adsorción.

Por falta de tiempo no he podido efectuar ensayos de esta naturaleza con los otros colorantes básicos, pero se puede admitir la producción de fenómenos análogos al caso estudiado, es decir, que en la fijación de colorantes básicos, constituidos por un radical o ión inorgánico y otro orgánico (complejo) por las zeolitas, se producen fenómenos con carácter químico, precedidos de fenómenos físicos, como absorción, adsorción o atracción superficial.

2.º — Relación entre la adsorción y el cambio de tensión superficial

Considerando en conjunto la adsorción de colorantes ácidos y básicos y eliminando por ahora, la influencia química del cuerpo adsorbente y del colorante a adsorber, podemos hallar una relación de dicha adsorción con el cambio de tensión superficial del disolvente (Gibbs) y la tensión de atracción (Haftdruck de Traube).

Cuando se disuelve una cantidad determinada de un cuerpo en un disolvente, por ejemplo en el agua, se modifica la energía del sistema agua. *La energía de disolución* es igual al número de partículas disueltas y a la suma de atracciones que el disuelto ejerce sobre el agua o sobre la solución.

Traube define por *tensión de atracción* (Haftdruck) la presión que corresponde a la atracción por el agua de una molécula del disuelto, en solución diluída, sobre el sistema agua.

El principio de W. Gibbs se enuncia del siguiente modo: “las sustancias que disminuyen la tensión superficial tienden a concentrarse en la superficie y a la inversa las que la aumentan.”

Traube lo expresa del siguiente modo: “que cuanto más aumenta una sustancia la tensión superficial de un disolvente, tanto mayor es su *tensión de atracción*”; por consiguiente, se podría considerar esta tensión de atracción como una fuerza antagónica a la tendencia de los cuerpos a concentrarse en la superficie de la solución. El mismo autor deduce otro principio, que nos interesa para el caso de las adsorciones, y éste es el siguiente: “que las combinaciones que menos disminuyen la tensión superficial (es decir, que menos se concentran en la superficie) tienen más tensión de atracción y por lo tanto más solubilidad.”

Sentados los principios de Gibbs y de Traube, pasemos ahora a considerar la adsorción de soluciones por un cuerpo insoluble.

La *adsorción* puede ser considerada como un equilibrio dinámico entre dos fuerzas: una, la fuerza de atracción superficial y la otra, la

tensión de atracción o fuerza de disolución (Haftdruck); así es que la diferencia de estas dos fuerzas nos daría el valor de la adsorción.

Si la disminución de la tensión superficial del disolvente es grande, la tensión de atracción o fuerza de disolución es pequeña; por consiguiente, la fuerza de adsorción podrá vencer esta última y la cantidad adsorbida será tanto más grande cuanto mayor sea la diferencia de estas dos.

Si la disminución es pequeña, la fuerza de solubilidad o tensión de atracción será grande; en este caso podrá vencer o no la fuerza de adsorción, dando lugar a una adsorción positiva pequeña o negativa (?).

Según determinaciones de Traube, Goppelsroeder, Patterson y otros investigadores sobre la tensión superficial de soluciones de materias colorantes, resulta que los colorantes ácidos tienen una tensión superficial mayor que la de los básicos. Teniendo en cuenta este último resultado y comparándolo con los dos principios anteriormente expuestos y con los resultados que obtuve en la fijación de colorantes, podemos deducir una relación que una la cantidad adsorbida con la tensión superficial de las soluciones de colorantes.

Considerando por separado los colorantes ácidos y básicos, podemos hacer el siguiente raciocinio:

1.º Los *colorantes ácidos* en solución acuosa, son adsorbidos en pequeña cantidad y tienen una tensión superficial muy próxima al agua (siempre superior a la de los básicos); en este caso tendríamos que la fuerza de solubilidad o tensión de atracción (Haftdruck) es mayor que la de los básicos, por consiguiente la fuerza de atracción superficial o de adsorción no podrá vencer la tensión de atracción, produciéndose entonces una adsorción pequeña o nula, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos.

2.º Los colorantes básicos tienen una tensión superficial pequeña o siempre menor que la de los ácidos, por consiguiente, la tensión de atracción no podrá vencer la fuerza de adsorción y esta será la que dominará, produciendo una adsorción grande, seguida de fenómenos de orden químico, según lo expresado anteriormente, es decir, que la fuerza de adsorción actuaría como una atracción superficial de la zeolita o cuerpo adsorbente para el colorante o sustancia a adsorber, el cual reaccionaría con las zeolitas, recién después de ser adsorbido o retenido.

Como conclusión puedo establecer lo siguiente: “que a una variación relativamente grande de la tensión superficial, en el sentido de “la disminución de esta fuerza, le corresponde una adsorción mayor” (colorantes básicos) y viceversa, a una variación pequeña o casi nula “la adsorción es menor (colorantes ácidos).”⁽¹⁾

(1) Estando por terminar la impresión de este estudio, he encontrado un trabajo de Pelet-Jolivet sobre la ascensión capilar de los colorantes y su fijación en las fibras. Establece como conclusión, la siguiente: la ascensión capilar es tanto más débil cuanto mayor es la

6. — Conclusiones generales.

De los ensayos practicados en la fijación de colorantes por las zeolitas, puedo deducir las siguientes conclusiones generales:

1.° En la fijación de colorantes por las zeolitas, arena y loess pampeano, se pone en evidencia la influencia del carácter del colorante, si es ácido o básico; estos últimos son mayormente adsorbidos o fijados que los primeros. El ácido pícrico presenta una adsorción negativa.

2.° No he encontrado ninguna relación entre la cantidad fijada o adsorbida y la composición o constitución química de las zeolitas, ni entre estas y el loess pampeano.

3.° La fijación de colorantes básicos no corresponde a un simple fenómeno de adsorción según la expresión de la fórmula exponencial de Van Bemmelen-Freundlich-Ostwald, sino a varios fenómenos que se producen simultáneamente, unos con carácter físico como absorción, imbibición y adsorción, acompañados de otros con carácter químico (combinaciones en proporciones definidas o indefinidas).

4.° No he hallado relación molecular alguna entre las cantidades fijadas de los diferentes colorantes tratados (exceptuando ciertas zeolitas con la fuchsina común y la fuchsina nueva).

5.° La variación de conductividad eléctrica de las soluciones de colorantes, especialmente la de los básicos, conduce a la siguiente explicación general de estos fenómenos: en la fijación de colorantes básicos constituidos por un ión inorgánico (Cl) y por otro orgánico (complejo) que se encuentran en solución al estado de sal, se producen fenómenos de orden químico, es decir, fijación de la base del colorante en las zeolitas, formando compuestos químicos de carácter desconocido y la otra parte del colorante (ión inorgánico) se combina con las bases de los minerales, pasando estas en solución como electrolitos, produciendo el aumento de la conductividad de las soluciones después de la adsorción.

Respecto a los colorantes ácidos, no he podido deducir ninguna conclusión; se puede suponer que la molécula entera sería fijada y no una parte de ella como sucede con los básicos.

6.° Las determinaciones de conductividad eléctrica efectuadas con los diferentes colorantes tratados, comprueban las experiencias de Miolati, Hantzsch, Pelet-Jolivet y Garuti, sobre el estado en solu-

adsorción e inversamente. Como se ve, la relación que encontré entre la fijación de colorantes por las zeolitas y la variación de tensión superficial de las soluciones de colorantes, concuerda con la hallada por Pelet-Jolivet, con la salvedad, de que este autor no hace intervenir la tensión de atracción (Haftdruck) y considera solamente la ascensión capilar y la cantidad adsorbida. Haré notar que Pelet-Jolivet establece una analogía casi perfecta entre las reglas de electrización por contacto (J. Perrin), las de coagulación de los coloides y las de tintura (L. Pelet), con las de ascensión capilar.

ción de las materias colorantes. La conductividad eléctrica de los colorantes ácidos es mayor que la de los básicos.

7.º La fijación de materias colorantes por las zeolitas depende de los siguientes factores:

a) *Concentración.* — Cuanto más aumenta la concentración del colorante mayor es la adsorción.

b) *Sustancia adsorbente.* — Para cada zeolita existe un poder de adsorción diferente, solamente en ciertos casos aislados se han presentado minerales con igual poder de adsorción (Hidronefelita y Scollecita o Analcima y Apofilita). La cantidad fijada depende del estado de división del cuerpo adsorbente, cuanto más grande es la superficie tanto mayor es la adsorción, es decir, a una pulverización mayor o finura de los gránulos le corresponde una adsorción mayor.

c) *Temperatura.* — Toda elevación de temperatura favorece la adsorción.

d) *Tiempo.* — El equilibrio entre la solución restante y la cantidad fijada se establece con bastante rapidez.

e) *Estado en solución de la sustancia adsorbente.* — Por la imposibilidad de establecer con seguridad el estado en solución de los colorantes, no he deducido ninguna conclusión al respecto.

8.º En lo que respecta la relación existente entre el cambio de tensión superficial de un disolvente producido por disolución de un colorante y la adsorción de este último por las zeolitas, puedo deducir la siguiente conclusión: a una variación relativamente grande de la tensión superficial, en el sentido de la disminución, le corresponde una adsorción mayor (colorantes básicos) y viceversa, a una variación pequeña o casi nula la adsorción es pequeña (colorantes ácidos).

9.º De las últimas determinaciones sobre intercambio químico entre los colorantes básicos y las zeolitas, puedo establecer una analogía perfecta entre la fijación de soluciones salinas por estos silico-aluminatos hidratados y la fijación de colorantes básicos por estos minerales.

O. F. F. NICOLA.

Buenos Aires, 13 de Agosto de 1913.

Presentada en la fecha, constando de (215) doscientas quince páginas.

Buenos Aires, Agosto 18 de 1913.

Pedro J. Coni,
Secretario.

Buenos Aires, Agosto 18 de 1913.

Pase a la Comisión examinadora núm. 22 para que se sirva estudiar la presente tesis.

JUAN F. SARHY,
Decano.

Pedro J. Coni,
Secretario.

Buenos Aires, Agosto 19 de 1913.

Señor Decano:

Los miembros de la Comisión examinadora respectiva que suscriben, certifican haber estudiado la presente tesis y resuelven aceptarla para el examen.

*A. Bado. — H. Damianovich. — A. Gallardo. — J. J. Gatti.
— L. Hauman Merck. — E. Herrero Ducloux. — F. P.
Lavalle. — M. Leguizamón Pondal. — J. T. Raffo. — A.
Sabatini. — G. F. Schaefer.*

Buenos Aires, Agosto 20 de 1913.

Puede imprimirse.

JUAN F. SARHY,
Decano.

Pedro J. Coni,
Secretario.