

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio sobre fotosensibilización : Obtención fotosensibilizada del agua oxigenada

Perez Farías, Clotilde Lilia

1937

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:

Perez Farías, Clotilde Lilia. (1937). Contribución al estudio sobre fotosensibilización : Obtención fotosensibilizada del agua oxigenada. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0215_PerezFarias.pdf

Cita tipo Chicago:

Perez Farías, Clotilde Lilia. "Contribución al estudio sobre fotosensibilización : Obtención fotosensibilizada del agua oxigenada". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1937.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0215_PerezFarias.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

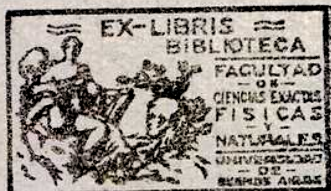
CONTRIBUCION AL ESTUDIO
SOBRE FOTOSENSIBILIZACION.

—
OBTENCION FOTSENSIBILIZADA DEL AGUA OXIGENADA.
—

Trabajo presentado por la ex alumna
Clotilde Lilia Perez Farias para optar al titulo de Doctora en Quimica.

Agosto de 1937

Esis: 215.



INDICE

Acción de la luz en los procesos químicos.....	pag. 1
Reacciones fotosensibilizadas	1
OBTENCIÓN FOTOSENSIBILIZADA DEL AGUA OXIGENADA	
Síntesis efectuada por Bates y Taylor	2
Resultados experimentales de ese trabajo	3
Mecanismo de la reacción admitido por Taylor	4
Descomposición del vapor de agua. Trabajo de Bates y Taylor	4
Opinión de Gaviola y Wood sobre descomposición fotosensibilizada del vapor de agua	4
PLAN DE NUESTRO TRABAJO	7
CONDICIONES EXPERIMENTALES	
Condiciones de trabajo de Bates y Taylor. Lámpara de Legmair	8
Nuestras condiciones de trabajo	11
Determinación del agua oxigenada (procedimiento analítico)	16
RESULTADOS DE NUESTRAS EXPERIENCIAS	
Reacciones efectuadas sin vapor de Hg en el sistema	17
Repetición del trabajo de Bates y Taylor en nuestras condiciones de experimentación	19
Formación de H ₂ O ₂ por descomposición fotosensibilizada del vapor de agua en presencia de aire	20
id. id. de oxígeno	21
id. id. de hidrógeno	21
id. id. de hidrógeno y oxígeno	21
CONDICIONES EN QUE AUMENTA LA PRODUCCIÓN DE H₂O₂	22
MECANISMO DE LA REACCIÓN	23
DATOS EXPERIMENTALES	
Calibrado de capilares. Cuadro 1 y 2	27
Reacciones sin vapor de Hg en el sistema (cuadros 3, 8)	27
id. id. id. con trampas enfriadas con nieve carbónica y éter (cuadro 9)	29
id. id. con trampas de aire líquido. Cuadro 10	30
Reacciones fotosensibilizadas. Cuadros 11 y 22	30
DATOS BIBLIOGRÁFICOS	35

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE REACCIONES FOTOSENSIBILIZADAS : OBTENCION DEL H₂O₂ .-



ACCION DE LA LUZ EN LOS PROCESOS QUIMICOS

Sabemos que la luz es capaz de producir reacciones químicas por muy grande que sea la energía requerida para ello. El único requisito indispensable es el de que esa luz sea absorbida por el sistema reaccionante.

En algunos casos la luz actúa simplemente como catalizador, apresurando las reacciones químicas, pero las verdaderas reacciones fotoquímicas son aquellas en que la luz interviene directamente en una reacción que se efectúa en oposición a las fuerzas químicas normales del sistema. En ellas hay aumento de la energía total del sistema : formación de glucosa a partir del CO₂ y del H₂O en las plantas verdes; oxígeno que se transforma en ozono; descomposición del NH₃, del HCl; etc. etc.

La reacción fotoquímica consta de dos procesos ; el primario, absorción de un cuanto de energía luminosa por molécula reaccionante, va seguido de un proceso secundario que lleva a la fotorreacción observada, y que puede enmascarar por completo la primera etapa de la reacción.

En el proceso primario cada molécula gramo absorbe la energía:

U = N.h.v (1)

Taylor en su Elementary Physical Chemistry, (pag. 1463-64-65) al tratar las reacciones fotoquímicas, publica el siguiente cuadro indicando las energías cuánticas correspondientes a cada longitud de onda:

Table with 4 columns: color de luz, en A°, h., en ergs, U en calorías. Rows include Fojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, violeta, ultravioleta.

Este cuadro nos dice claramente que las reacciones fotoquímicas serán más fácilmente iniciadas por la luz ultravioleta que por el espectro visible, pues aquella puede facilitar mayor cantidad de energía.

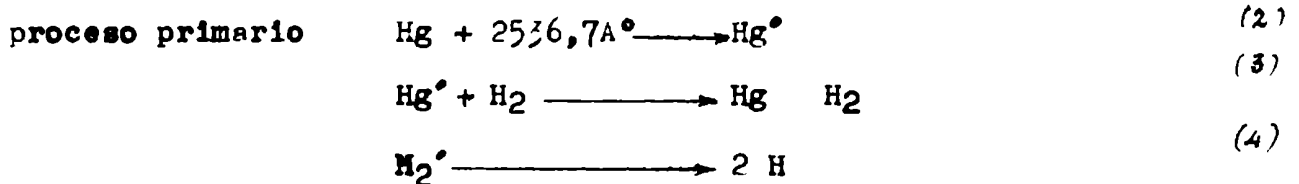
REACCIONES FOTOSENSIBILIZADAS

No siempre el sistema reaccionante es capaz de absorber la longitud de on

da correspondiente para obtener la energía necesario y producir una reacción que se desea. En ese caso se usa un excitador capaz de transmitir al sistema reaccionante la energía correspondiente a la longitud de onda por él absorbida.

La clorófila de las plantas verdes parece ser un fotosensibilizador del sistema CO₂ - H₂O , haciendolo sensible a los rayos visibles de la luz solar. Sustancias fluorescentes hacen s^{ens}ible a la luz a algunas bacterias, proceso de gran importancia en la química biológica. El Cl es fotosensibilizador en la descomposición del fosgeno y del ozono por la luz visible.

La descomposición de las moléculas de hidrógeno es la más característica de las reacciones fotosensibilizadas. Por colisión de moléculas de H₂ con Hg que ha absorbido luz de 2537 A°, se producen átomos de H. Cada átomo de Hg excitado con luz de 2537 A° contiene energía correspondiente a 102.000 calorías. La descomposición puede indicarse así:



para esta descomposición solo hacen falta 100.000 calorías, es decir, el Hg excitado contiene suficiente energía como para producir la disociación. (I), (II)

OBTENCION FOTOSENSIBILIZADA DEL AGUA OXIGENADA

Estudiando procesos fotosensibilizados en sistemas gaseosos, en los que intervienen otros gases a más del H₂, Bates y Taylor llegan a la obtención de agua oxigenada por dos caminos:

a) Por síntesis.-

Iluminando con 2537 A° una corriente gaseosa de hidrógeno y oxígeno secos y saturados de vapor de Hg, obtienen agua oxigenada que se condensa en una trampa suficientemente enfriada.

En un principio se creyó que el Hg tenía solo acción catalítica en el sistema, es decir, que actuaba simplemente por contacto, pero el rendimiento es mayor en ausencia de Hg líquido, lo que echa por tierra esa hipótesis.

Se pensó entonces que el proceso era puramente fotoquímico, una simple combinación de H y O sin intervención del Hg, pero se ha demostrado que sin Hg en el sistema se forma ozono, pero nunca agua oxigenada. Se puede decir entonces, que el proceso es fotosensibilizado.

Los resultados experimentales dados por estos autores han sido, para una temperatura de 17°C en la cámara de reacción, de 25 °C en el saturador de Hg y la lámpara a 13 amp, los siguientes:

H ₂ l/hora	O ₂	tiempo min	presión mm	MnO ₄ K cc	H ₂ O ₂ mg	H ₂ O ₂ /Hg
160	50	10		4,1	7,2	82
60	29	16	6	3,5	6	113
101	28	16	7	4,3	7,5	167
19	11	22	6	0,85	1,5	37
14	51	20	5	0,38	0,5	8

Según estos datos la eficiencia del Hg decrece al aumentar el oxígeno y con la disminución de la corriente gaseosa.

Por aumento de la temperatura de saturación de Hg se obtienen altos rendimientos según lo consigne el siguiente cuadro:

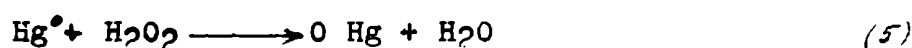
Para temperatura de saturación con vapor de Hg de 50°C y la lampara a 35 v y 18 amp.

Nº	H ₂ l/hora	O ₂	t° refr °C	MnO ₄ K cc	H ₂ O ₂ mg	H ₂ O ₂ /Hg
1	99	49	17	34,7	59,0	95
2	93	48	17	51,5	82,4	115
3	120	55	17	42,4	67,8	76,8
4	118	54	17	43,5	69,6	78,9
5	49	26	17	37,5	60,0	206
6	48	26	17	35,5	56,4	199
7	102	10	17	67,5	113,7	258
8	100	10	17	38,7	61,9	145
9	100	50	1	29,6	47,3	73,9
10	100	50	1	25,7	41,2	70,7
11	97	49	17	58,4	93,6	164
12	94	49	18	44,0	70,4	127
13	97	49	30	38,6	61,8	109
14	96	49	40	23,5	37,6	67,5
15	93	49	45	8,6	29,8	54

Todas estas reacciones se efectúan en el tiempo de lo minutos y a presiones que varían entre 5 y 10 mm. En todas ellas el Hg aparece al final de la reacción en el tubo justo en la superficie iluminada en forma de oxido.

La determinación del agua oxigenada se hace con solución 0,01 N de MnO₄K.

Marschall considera que cada átomo de Hg absorbe o emite 43 cuantas de luz. En el caso de la experiencia Nº 7, de máximo rendimiento, tendremos que cada h.ν formará 258/43, es decir 6 moléculas de H₂O₂. Si la experiencia dura 10 min y durante ellos se han producido 258 moléculas de agua oxigenada cada una de ellas habrá sido obtenida por iluminación de 60 x 10 / 258 aproximadamente 2 segundos de tiempo. Este cálculo lleva a 0,04 de seg. entre dos excitaciones. Ahora bien, la vida media de los átomos de Hg en el nivel de resonancia es de 10⁻⁷ seg. En el tiempo de 0,04 seg. que transcurren entre dos excitaciones deben pues producirse reacciones secundarias en las que desaparece parte del agua oxigenada formada:



Esto explicaría la no reproducción de los resultados obtenidos. (III)

Tian ha encontrado que el ultravioleta entre 2500 y 3000 A° descompone el agua oxigenada mientras que esta se forma para longitudes de onda extremadamente cortas e inferiores a 1900 A°. Esta producción es favorecida por la presencia de capas de agua delgadas.

Taylor admite, para esa formación fotosensibilizada del agua oxigenada, las siguientes reacciones:



en una reacción ulterior habría

oxidación del vapor de Hg.

(IV)

b) Por descomposición del vapor de agua.-

Bates y Taylor iluminando con 2537 A° vapor de agua saturada con vapor de mercurio obtienen la descomposición de aquel. El análisis del residuo gaseoso obtenido después de 6 min de trabajo nos da 73% de hidrógeno y 27% de oxígeno a la presión de 1,2 mm.

El ozono, también formado en la reacción, ataca al mercurio con producción de óxido. Esto no excluye la probabilidad de la formación de agua oxigenada como paso intermedio en la descomposición del agua.

Senftleben ha puntualizado que el único proceso de descomposición posible con la energía contenida en un cuanto de luz de 2537 A° es:

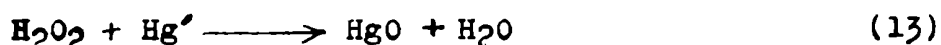


Las reacciones secundarias:



son todas igualmente posibles y no todas las moléculas de agua originariamente disociadas han de conducir a la formación de agua oxigenada.

Un análisis de los productos obtenidos por enfriamiento no manifiesta la presencia de agua oxigenada pues esta es inmediatamente descompuesta por el mercurio al nivel de resonancia presente en el sistema.



(III)

Gaviola y Wood estudiando las bandas de fluorescencia del HHg y del OH llegan a conclusiones interesantes relacionadas con la obtención fotosensibilizada del agua oxigenada.

Estos autores estudian el hecho de que si en un tubo de resonancia (un tubo de cuarzo que contiene vapor de mercurio, unido a una bomba de vacío e iluminado

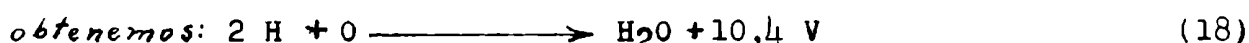
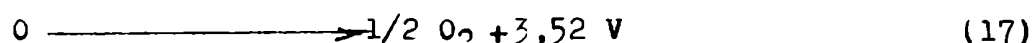
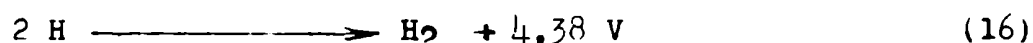
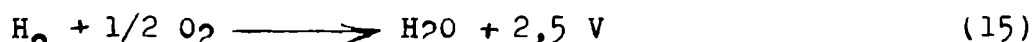
minado con 2537 A°) que contiene vapor de agua, se hace entrar hidrógeno, aparecen las bandas de fluorescencia del Hg y si agregamos oxígeno desaparecen aquellas para dar lugar a las del OH.

Si en el tubo de resonancia hubiese únicamente vapor de agua saturado de vapor de mercurio obtendríamos, según vimos en la fórmula (9), la disociación de la molécula de agua en un átomo de hidrógeno y un grupo oxhidrilo. En esto se basa la hipótesis de Bates y Taylor de la formación de agua oxigenada por disociación fotosensibilizada del vapor de agua.

El cuanto de luz correspondiente a los 2537 A°, que se utilizan en esta descomposición, corresponde a 4,9 V, es decir que:



Pero si hacemos el cálculo siguiente :



Si la igualdad expresada en la fórmula (14) es exacta, por diferencia con la (18) tendremos:



Esto quiere decir que para separar un hidrógeno de la molécula de agua se necesita una energía correspondiente a 4,9 V y para separar el otro hidrógeno 5,5 V, lo que nos indica que en la molécula de agua los dos hidrógenos no estarían igualmente unidos al oxígeno.

Si por el contrario admitimos que la molécula de agua es simétrica, estando ambos hidrógenos igualmente ligados al oxígeno se necesitará la misma cantidad de energía para separar a cada uno de ellos. Si la descomposición completa de la molécula de agua requiere 10,4 V, para cada hidrógeno necesitaremos la mitad de esa energía, vale decir 5,2 V.

Un cuanto de luz de 2537 A° no tiene pues energía suficiente para separar un hidrógeno de la molécula de agua, se necesitan 0,3 V más que los 4,9 dados por el mercurio en el nivel de resonancia. Esto quiere decir que la ecuación (9) es imposible. Al valor de 5,2 V es fácil llegar si consideramos que a la temperatura de trabajo alrededor de $1/2 \cdot 10^{-5}$ de las moléculas tienen energía cinética suficiente como para salvar la diferencia entre los 4,9 V del Hg excitado y los 5,2 requeridos para separar un hidrógeno de la molécula de agua.

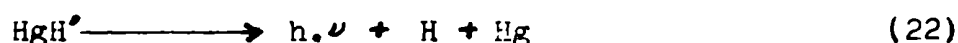
Prácticamente la descomposición de la molécula de agua no se produce (y la formación de agua oxigenada ha de ser prácticamente nula) .

En estas condiciones la acción fundamental del vapor de agua, en el tubo de resonancia, es la de llevar los átomos de mercurio del nivel de resonancia al nivel metaestable.

Cuando se agrega hidrógeno a este tubo, que contiene vapor de agua, aparecen las bandas de fluorescencia del HHg, cosa que no sucede en ausencia del vapor de agua. Si esta tiene como papel principal la producción de átomos metaestables han de ser estos los que favorecen la emisión de la banda de HHg.



Estos HHg al chocar con átomos de mercurio al nivel de resonancia o con otros metaestables se excitan, emiten la banda de fluorescencia y se disocian:

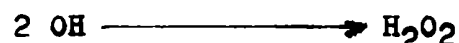
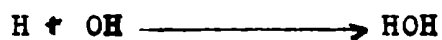


Hulthen (Z. Physik XXXII p.32-1925; Nature CXVI p.642-1925) ha calculado la energía de disociación del HgH y nos da la cifra de 0,37 V.

Esto nos dice que al agregar hidrógeno en un tubo de resonancia, que contiene vapor de agua, se ha de producir fácilmente la disociación de esta pues, a los 4.9 V correspondientes a los 2537 Å de la iluminación, se agregan los 0,3 dados por la disociación del HHg:



Esta ecuación hace pensar en la probabilidad de la aparición de las bandas de fluorescencia del OH o del O, por separación de otro hidrógeno, pero en la práctica estas bandas no aparecen. Se admiten las reacciones secundarias:



(11) y (12) admitidas también por

Senftleben.

Si ahora dejamos entrar oxígeno en nuestro tubo de resonancia aparece la banda de fluorescencia del OH. Veamos como se puede interpretar este hecho.

Podemos admitir la reacción:



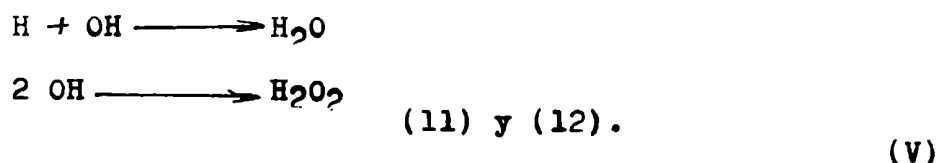
Esta molécula de oxígeno excitada, con el hidrógeno atómico producido en (20), (22) ó (23) nos da:



También el mercurio en el nivel de resonancia puede excitar los OH producidos en la (23) y en ese caso el oxígeno tendría solo el papel de neutralizador del hidrógeno atómico presente en el sistema:



Analizando los productos finales de la reacción no se encuentra oxígeno, ni aparecen las bandas de fluorescencia de este elemento. Se puede deducir que entre choque y choque desaparece ~~XXX~~ el oxígeno según las reacciones secundarias:



Bates y Taylor consideran que el agua oxigenada se obtiene por disociación del vapor de agua, en presencia de vapor de mercurio, iluminado con luz de 2537 Å.

Según lo que acabamos de ver esa disociación se produce con un rendimiento menor que $1/2 \cdot 10^{-5}$ (pag.5) y como no todas las moléculas de agua originalmente disociadas, conducen a la formación de agua oxigenada (ecuac.9-10-11 y 12) prácticamente esa formación queda anulada.

En cambio el trabajo de Gaviola y Wood nos indicaría que si además de vapor de agua iluminamos con 2537 Å hidrógeno o hidrógeno y oxígeno (con vapor de agua), la formación de agua oxigenada es posible, pues la disociación del grupo HOH es factible.

Nuestro trabajo tiene por objeto estudiar esta formación de agua oxigenada. Para ello el plan a seguir será:

a) Vimos que Tian (IV) opina que el ultravioleta muy corto, sobre vapor de agua o hidrógeno y oxígeno puede formar agua oxigenada en ausencia de vapor de mercurio. Como la lámpara a usar puede emitir luz de longitud de onda más baja que 2537 Å, determinaremos previamente si en ausencia de vapor de mercurio no se obtiene agua oxigenada en ninguno de los casos a examinar.

b) Repetir en las condiciones más aproximadas posibles, el trabajo de Bates y Taylor.

c) Determinar si agregando hidrógeno y hidrógeno y oxígeno al vapor de agua iluminado con 2537 Å, en presencia de vapor de mercurio, se llega a obtener entre los productos de reacción, agua oxigenada.

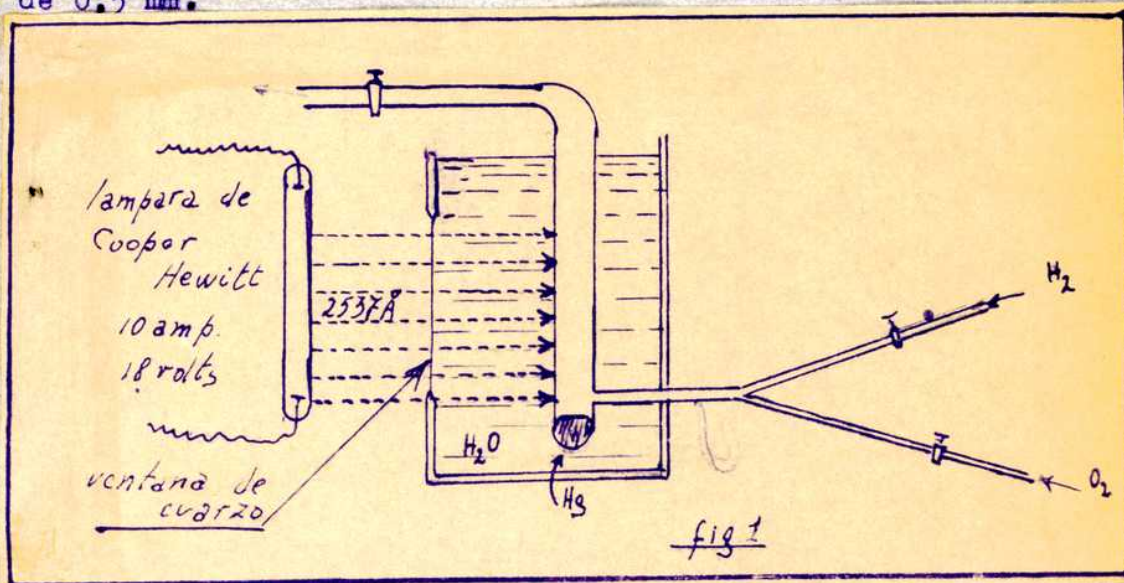
d) Averiguar las condiciones más eficaces en que se produce la reacción.

e) Tratar de determinar el proceso químico de la producción de agua oxigenada.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Vemos lo que Bates y Taylor dicen respecto al método usado en sus experiencias.

"Al principio de estos trabajos fué usado un dispositivo que puede ser designado como un sistema estático, Consiste, fig.1, en una cámara de reacción de cuarzo, de una capacidad de unos 10 cc aproximadamente, unida por capilares a buretas de gas y directamente a una bomba de vacío, de aceite. El sistema está también unido a un manómetro de mercurio en el que puede observarse una variación de 0.5 mm.



"La vasija de cuarzo se sumerge en un tanque lleno de agua constantemente renovada. A una distancia de 5 mm de la misma salta el arco vertical de Cooper Hewitt, del tipo ordinario. La luz llega a la cámara de reacción a través de una ventana de cuarzo del tanque de refrigeración.

"Se obtiene una atmósfera de mercurio en la vasija de reacción colocando en el fondo de la misma 1 cc de mercurio metálico.

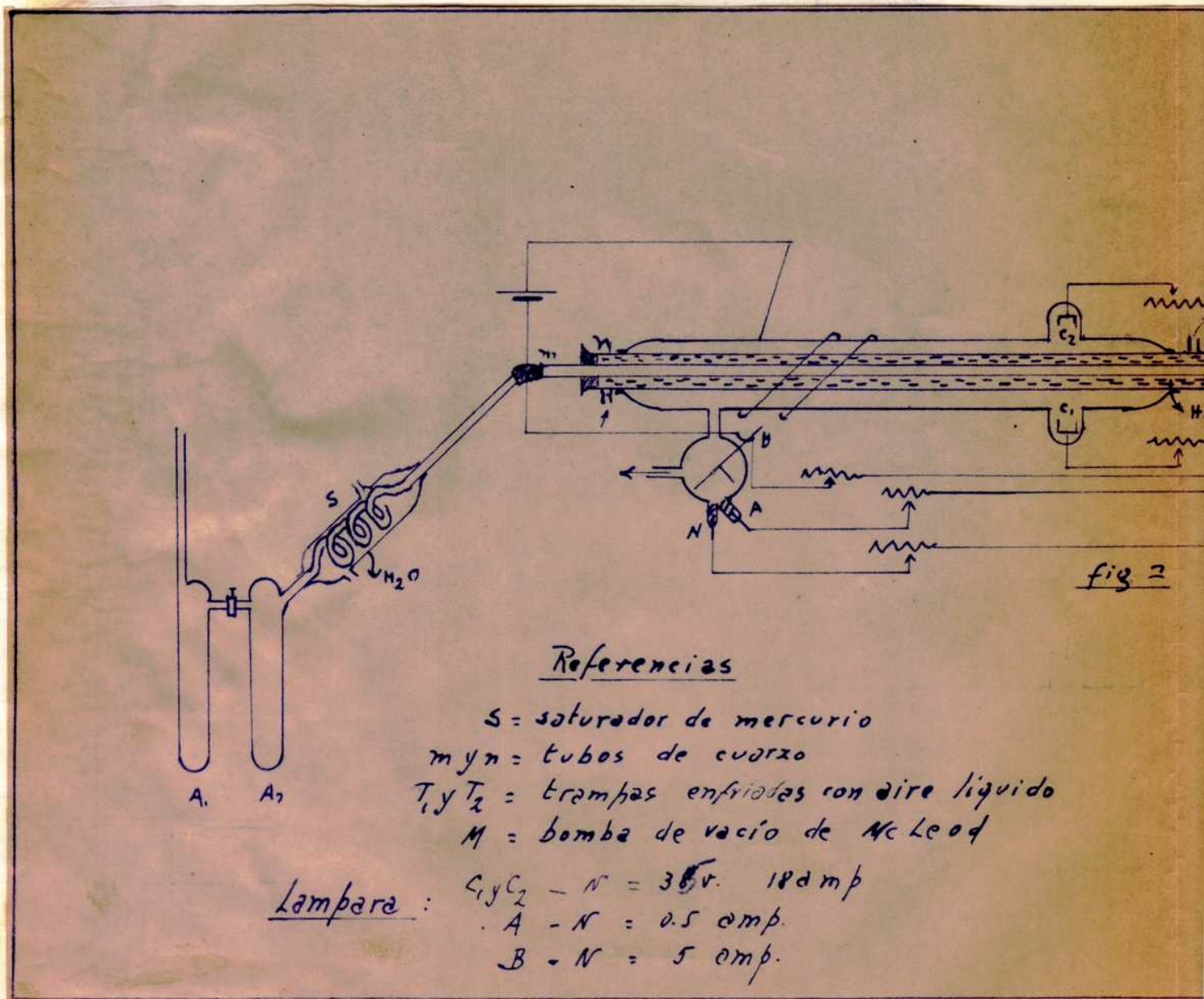
"Este método tiene algunos inconvenientes serios. Entre ellos el de su pequeño rendimiento debido a la enorme pérdida de su energía luminosa pues esta debe atravesar el agua del recipiente de refrigeración antes de llegar a la cámara de reacción.

"Más conveniente es el método del flujo, usando un arco de mercurio enfriado con agua e ideado por Lagmiur (Gen. Elect. Rev. 27-588-1924) para el estudio de las características de los arcos en presencia de diversos vapores.

"Por este método se ilumina una corriente gaseosa, usando el aparato diseñado en la fig.2. Lo notable de este aparato es que la cámara de reacción se encuentra en el interior de la lámpara.

"Todo el arco es hecho en vidrio Pyrex G.702 F, con electrodos de tungsteno. En el centro del arco pasan dos tubos concéntricos m y n, de cuarzo, m es

es la cámara de reacción y n es una camisa de agua para preservar a aquella de un posible recalentamiento por acción del arco. El exterior del sistema, de vidrio, se une a esta parte de cuarzo por una mezcla de caucho y un tubo de goma de alto vacío, atado con alambre y lacrado. N es el electrodo negativo, A, B, c₁ y c₂ son todos positivos. N y A son electrodos de tungsteno cubiertos con la cantidad justamente necesaria de mercurio como para formar dos superficies y sirven para llevar el sistema a oposición.

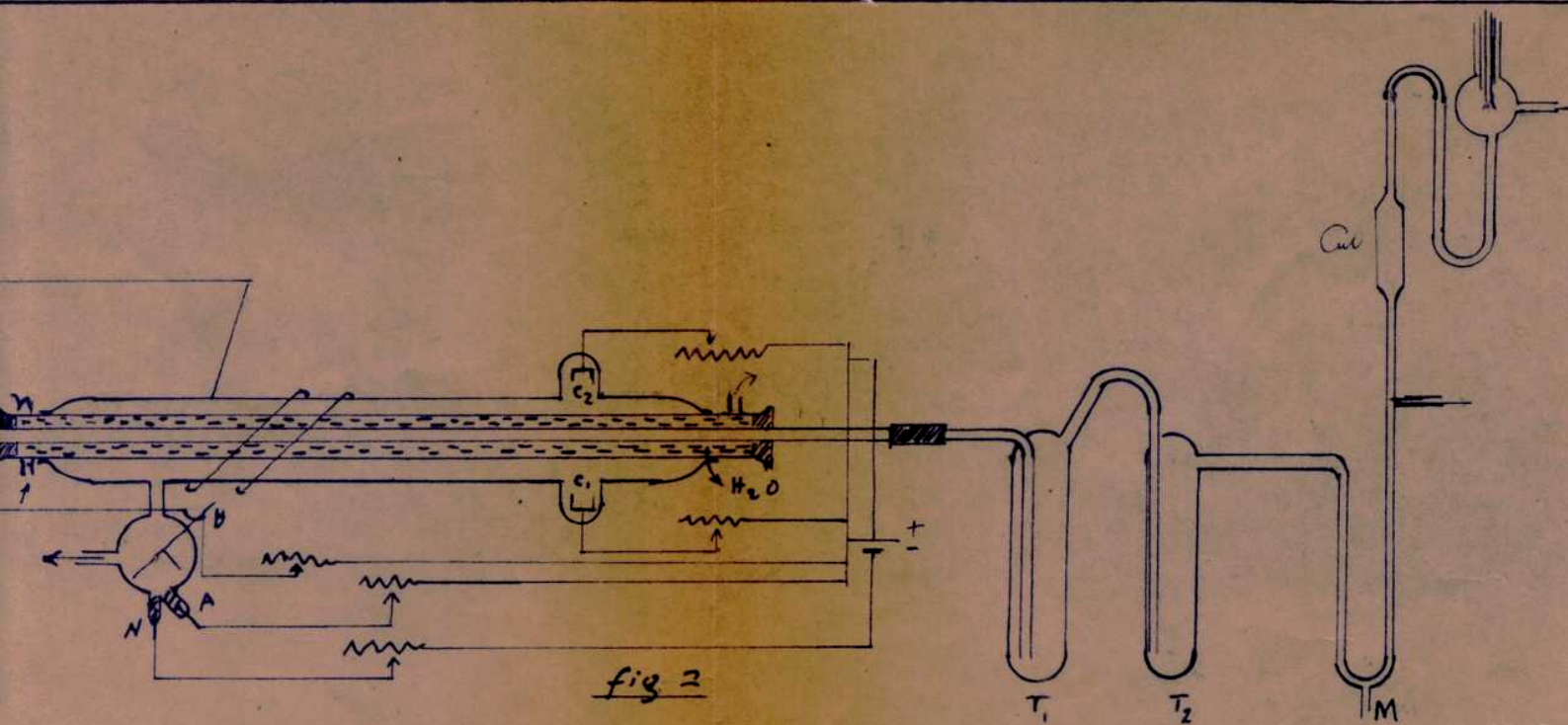


"El arco se forma saltando de N a B, que es un cono de níquel unido al tungsteno, este cono sirve como electrodo y al mismo tiempo se usa para desviar los vapores de mercurio hacia la pared del bulbo sumergido en un baño de agua. Variando la temperatura de este baño se regula la cantidad de vapor de mercurio en el arco. El arco puede luego saltar hasta c₁ y c₂, constituidos por cilindros de níquel unidos al tungsteno. El potencial necesario depende del ancho del arco.

" Para este trabajo se han usado:

n: 45 cm. de largo y 2,5 de ancho; m: 37 cm de largo y 1,5 de diam.

amisa de agua para preservar a aquella
 ión del arco. El exterior del sistema, de
 por una mezcla de caucho y un tubo de
 y lacrado. N es el electrodo negativo, A,
 on electrodos de tungsteno cubiertos con
 ercurio como para formar dos superficies
 sición.



Referencias

urador de mercurio
 bos de cuarzo
 mpas enfriadas con aire liquido
 mba de vacio de McLeod

$N = 30v. 18amp$

$r = 0.5 amp.$

$V = 5 amp.$

, que es un cono de niquel unido al tungst-
 al mismo tiempo se usa para desviar los
 l bulbo sumergido en un baño de agua. Va-
 regula la cantidad de vapor de mercurio
 hasta c_1 y c_2 , constituidos por cilin-
 potencial necesario depende del ancho

cm de largo y 1,5 de diam.

"La envoltura de vidrio de 40 cm. de largo y 5 de diam; los tubos que contienen c_1 y c_2 de 5 cm de largo y 3,5 de diam; el bulbo de 6 cm de diam y el tubo que lo une al resto de la lámpara de 3,5 de diam y de 30 de largo, conteniendo también el bulbo.

"Este arco tiene una caída de potencial, desde c_1 y c_2 hasta N, de 35 V cuando pasan 18 amp. Las resistencias de alambre son de tal dimensión y capacidad, dependiendo del voltaje de la fuente de origen, que la corriente de A a N es de 0,5 amp., de B a N de 5 amp. y de c_1 y c_2 a N 10 amp. cada uno, pudiendo tener estos electrodos resistencias separadas, o la corriente fluir enteramente a uno de ellos, estando desigualmente distribuidas las descargas. Después que el arco ha saltado el electrodo B puede ser desconectado, pero A queda en el circuito para estabilizarlo.

"Debido a las descargas cercanas a los sellos de unión, del aparato de vidrio con la parte de cuarzo, estos se ablandan y dejan filtrar aire, por ello no puede ser posible la continuación de la reacción sin hacer uso de la bomba de mercurio para alto vacío. Si el arco se hiciera saltar en presencia de muy grandes cantidades de aire no solo se oxidarían los electrodos sino que el mercurio tiende a mojar la pared de vidrio entre A y N haciendo imposible el salto del arco hasta c.

"La temperatura del agua deberá ser tal que evite la destilación del mercurio desde N lo que disminuiría la luz que llega a la cámara de reacción.

"Para la obtención de agua oxigenada a partir de hidrógeno y oxígeno, se secan estos gases sobre anhídrido fosfórico y se saturan con mercurio a la temperatura deseada, haciéndolos pasar por una espiral de vidrio s (fig.2) que tiene en cada vuelta un glóbulo de mercurio que no alcanza a tapar la sección del tubo.

"Los gases, saturados de vapor de mercurio, llegan luego al arco ideal por Lagmiur, donde se produce la reacción.

"El agua oxigenada formada se recoge en un recipiente enfriado con una mezcla de nieve carbónica y éter y se titula con solución 0,1 N de MnO_2 , K.

"La proporción de los dos gases usados se determina por medio de dos medidores de corriente de agua, calibrados para la cantidad deseada.

"Cuando se trata de la descomposición del vapor de agua, se coloca esta en el fondo del tubo A_1 , unido al sistema por una llave.

"El vapor de agua se satura de mercurio en el saturador s y después de pasar por el arco se condensan, los productos de reacción, en t_1 y t_2 enfriados cuidadosamente con mezcla de éter y nieve carbónica o aire líquido. Los gases residuales pueden ser analizados y el exceso de mercurio puede ser

eliminado por M.

"La experiencia dura 10 minutos durante los cuales se hacen frecuentes lecturas de presión, la que varía entre 5 y 15 mm." (III)

Nuestras condiciones de trabajo no nos permiten repetir en idéntica forma la experiencia de Bates y Taylor, pero podemos aproximarnos lo más posible a ella. De acuerdo a lo establecido por estos autores el método más conveniente para este trabajo es el del flujo; nosotros iluminaremos con lámpara de mercurio una corriente gaseosa, conectando la fuente de gas a una bomba de vacío e intercalando entre ambas una cámara de reacción de cuarzo.

La presión ha de ser reducida a fin de evitar una gran concentración de moléculas en la cámara de reacción, pues en estas condiciones los choques entre moléculas excitadas podrían llevar a la pérdida de energía sin la producción de la reacción. Bates y Taylor indican presiones de 5 a 15 mm, para obtenerlos conectamos nuestro aparato a una bomba de aceite y a una de difusión de mercurio, a alto vacío. Para obtener un flujo continuo de gases sin que aumente la presión hacemos entrar aquellos por medio de capilares lo que permite también un flujo más uniforme y una mayor facilidad en la regulación de entrada de los gases. Por este mismo motivo y para conseguir una corriente más lenta de gases, a fin de someter las moléculas durante más tiempo a la acción de la luz, se une el sistema a los aparatos de vacío por intermedio de dos tubos uno de 1 cm. de diámetro y otro capilar. El vacío puede hacerse indistintamente por uno u otro tubo abriendo o cerrando una llave en el tubo de mayor diámetro.

Los gases se secan intercalando, entre la fuente gaseosa y el aparato, tubos secadores con cloruro de calcio o con anhídrido fosfórico.

Si deseamos experimentar con gases húmedos los hacemos burbujear en frascos lavadores con agua.

El hidrógeno usado se preparó en el mismo laboratorio con un Kipp. El oxígeno utilizado fué el que se expide en el comercio en tubos a presión. Cuando deseamos experimentar con vapor de agua conectamos nuestro sistema a un frasco que contiene agua en su interior; por acción del vacío se produce la evaporación a la presión y temperatura a que se realiza la experiencia.

La saturación de los gases con vapor de mercurio puede hacerse por contacto sobre una superficie de este metal, o por burbujeo a través del mismo.

En el trabajo original (III) se utiliza una espiral con una gota de mercurio en cada vuelta (fig. 3.b). Para evitar los peligros de obstrucción del tubo en casos como el del vapor de agua en que el gas no tendría la presión neces

ria como para vencer la fuerza que le oponría la gota de mercurio se usará un saturador por contacto como el indicado en la fig.3 a . Para asegurar una perfecta saturación de mercurio, en los casos en que sea posible, usaremos un saturador por burbujeo como el que indica la fig.3 c.

La cámara de reacción es un tubo de cuarzo de 1 cm de diam. y 60 de largo conectado directamente después del saturador.

La iluminación se efectúa con una lámpara común de mercurio, de paredes de cuarzo. Para asegurarnos una mayor intensidad de iluminación debemos ante todo acercar la fuente luminosa a la cámara de reacción.

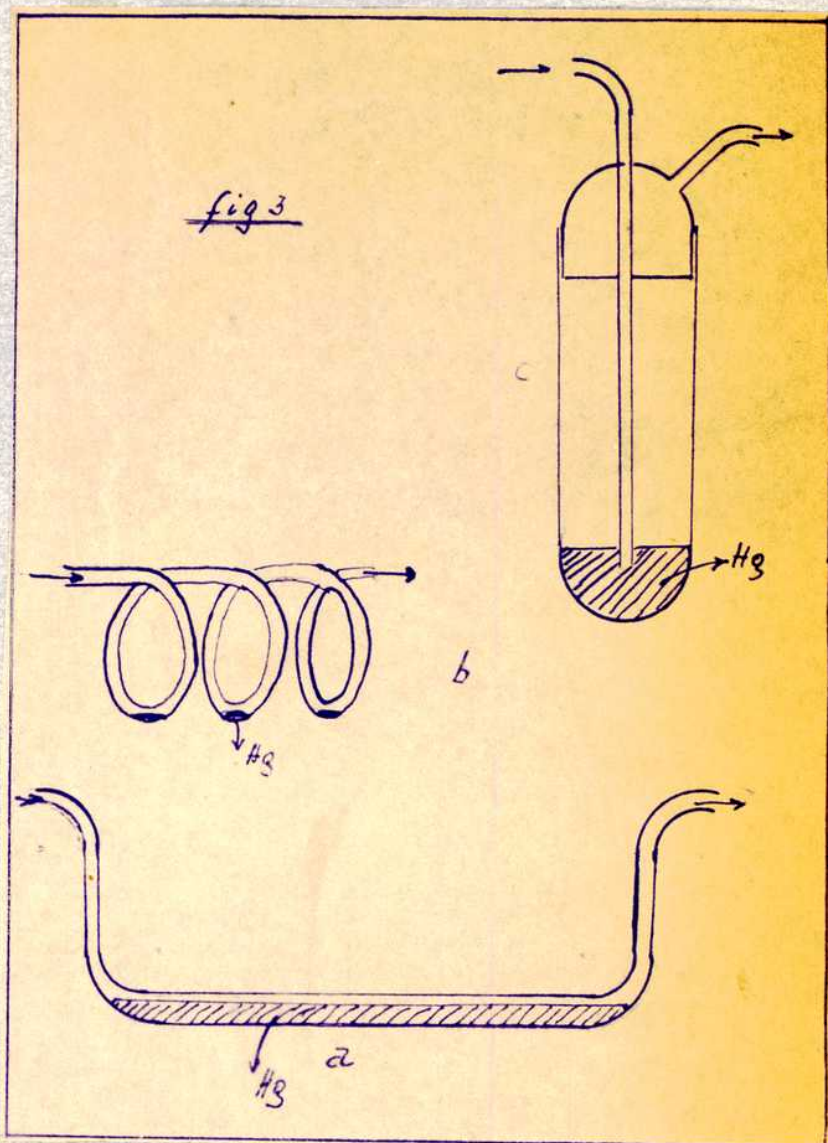
Los productos de la reacción son recibidos en una trampa convenientemente enfriada.

Durante el transcurso de estas experiencias se ha usado aire líquido o una mezcla de éter y nieve carbónica que puede llegar a darnos temperaturas

de 70 y 80 grados bajo cero. La trampa para estos productos se ha construido según el esquema presentado en la fig.4 y se sumerge en un vaso que contiene la mezcla refrigerante o en un termo con aire líquido.

La lámpara usada por nosotros tendrá que acercarse en lo posible al modelo de Lagmiur usado por Bates y Taylor. En este caso se enfría conjuntamente con el arco la cámara de reacción. En una forma más sencilla podemos sumergir arco y tubo de cuarzo, que hace las veces de vasija de reacción, en un cubo con agua que puede mantenerse a la temperatura deseada, fig.5.

Para acercarse más el arco a la vasija de reacción y para aumentar la concentración de átomos de mercurio en el nivel metastable dentro de esta, de importancia fundamental en el caso de la descomposición del vapor de agua, por la obtención del HHg (V) , colocamos un imán que desviará el arco hacia la pared de la lámpara cercana a la cámara de reacción.

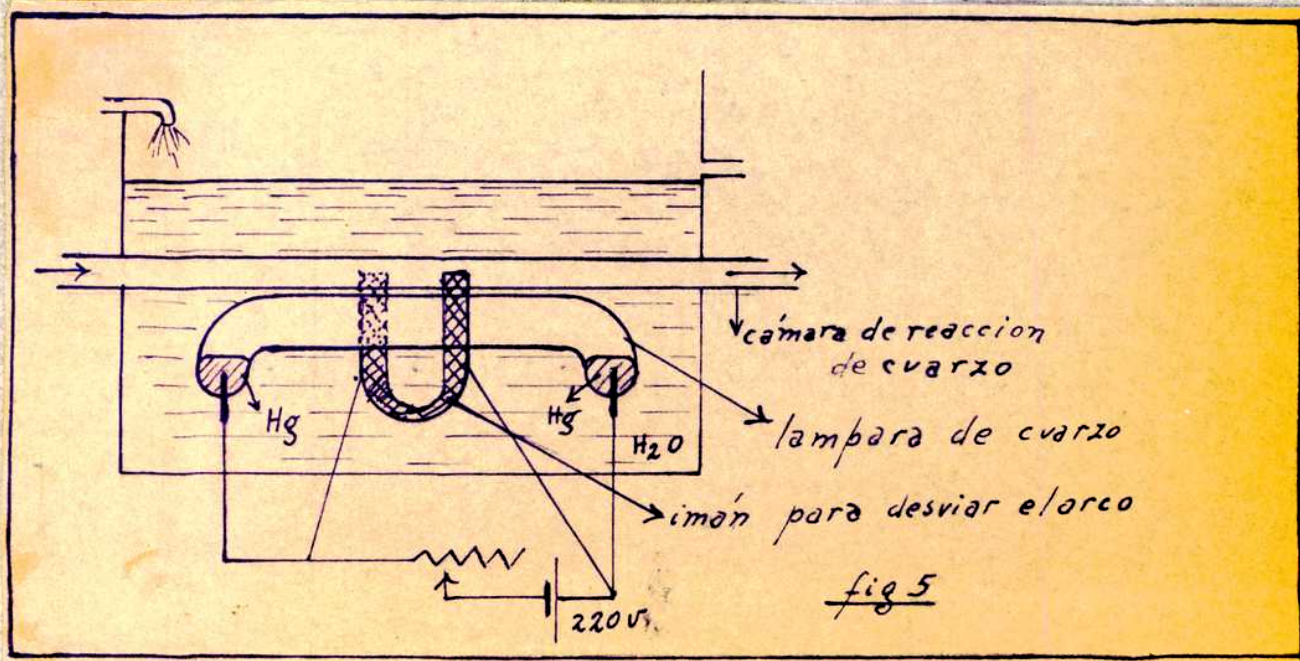
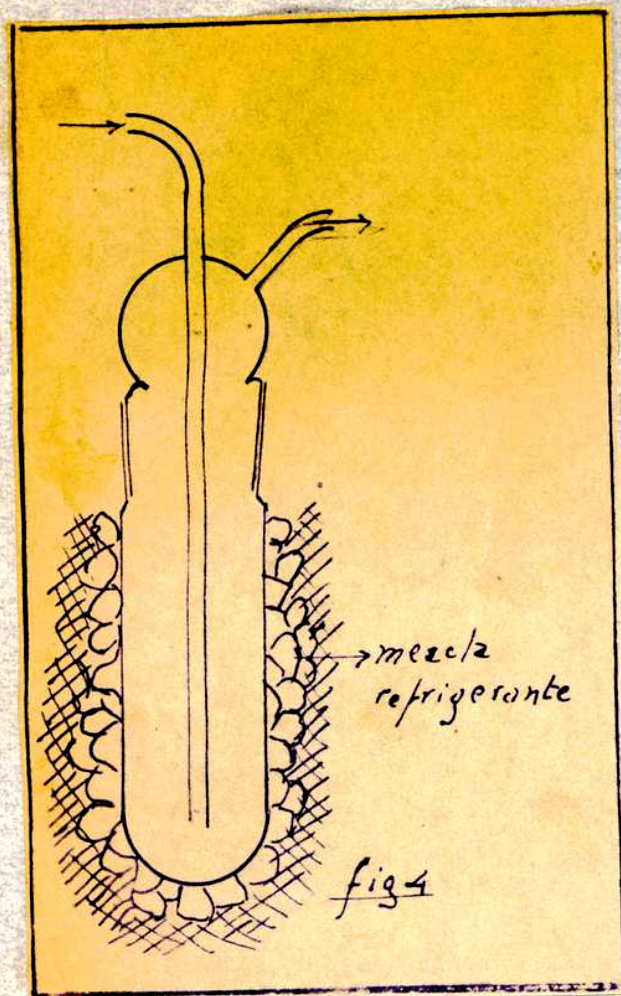


Pero este método tiene el grave inconveniente de que el enfriamiento de la vasija de reacción puede producir la condensación del vapor de mercurio, necesario para la realización de la reacción.

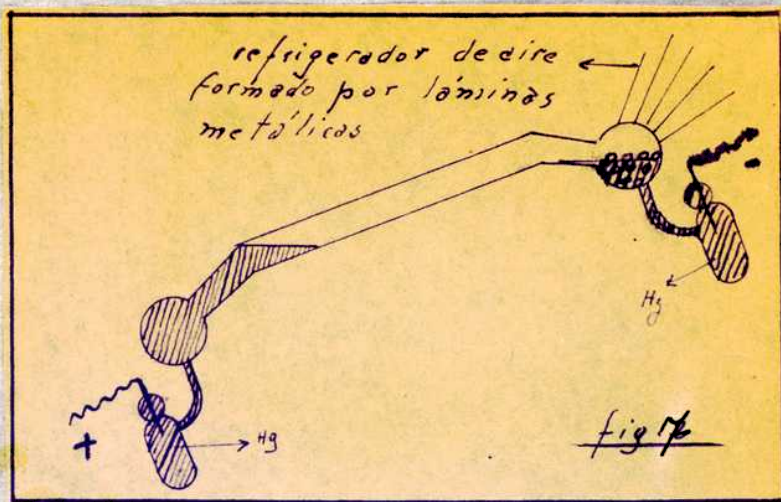
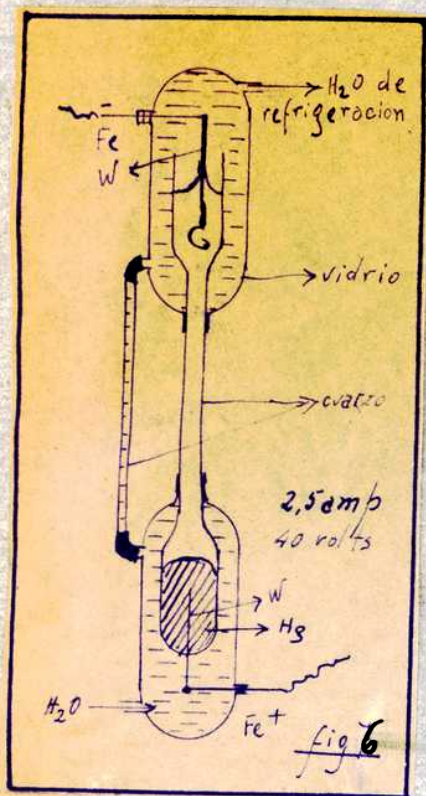
Por este motivo se decidió trabajar en friando solamente los bulbos de la lámpara.

Después de numerosas e infructuosas tentativas para fabricar en el laboratorio una lámpara de cuarzo con electrodos de tungsteno, recubiertos de mercurio, decidimos utilizar un arco común vertical con refrigeración de agua en ambos electrodos. Esta lámpara tuvo que ser sustituida, en el transcurso de nuestras experiencias por una con refrigeración a aire (por deficiencias en la instalación del agua en el laboratorio) (fig. 6 y 7).

Para aumentar la cantidad de luz que partiendo de la lámpara llega a incidir sobre la cámara de reacción se construye un espejo elíptico, de bronce inte-



riormente niquelado, de 20 cm. de alto, 14 de diámetro mayor, 12 de diámetro menor y 7 de distancia focal, con dos tapas de madera, con las aberturas necesarias en los focos para dejar pasar lámpara y cámara de reacción. Más tarde estas tapas se sacaron y se hizo un corte longitudinal en el espejo para retirarlo más fácilmente en el proceso del encendido de la lámpara. En este caso nos hemos visto obligados a colocar la lámpara y el tubo de cuarzo aproximadamente



en los focos.

El aparato terminado (fig.9) se asemeja así en lo fundamental al dispositivo usado por Bates y Taylor.

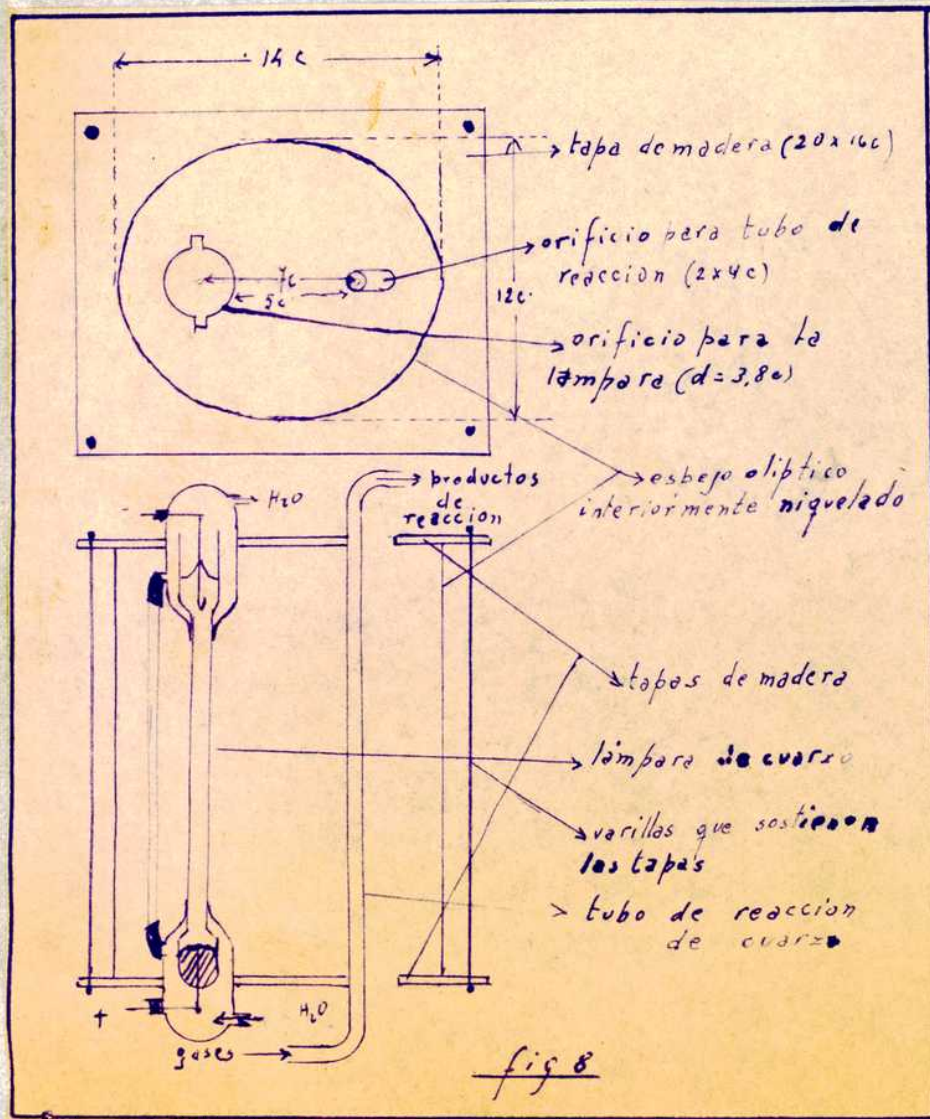
Las uniones entre las distintas porciones que no son del mismo material se hacen con goma especial para alto vacío recubiertas con parafina.

Antes de iniciar las experiencias se procede a desgasar todo el aparato y a verificar si no hay pérdidas en el mismo, controlando con una bobina de

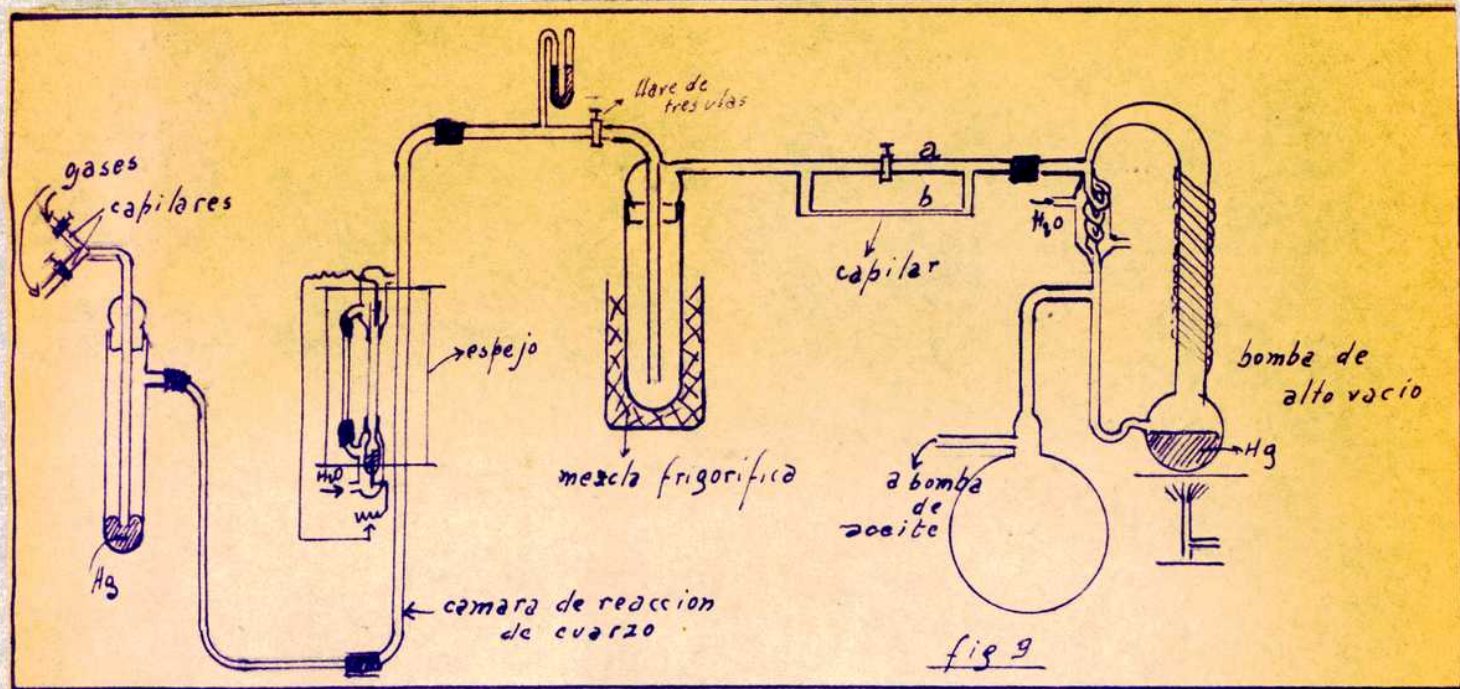
Rumkorff hasta que no se produzca más la descarga luminosa.

El calibrado de los capilares para la obtención de un buen flujo uniforme se efectúa midiendo para distintos capilares el caudal de gas a presiones comprendidas entre 5 y 15 mm.

Primero determinamos en forma grosera cuales son los capilares de entrada de gases y el capilar b de conexión con la bomba que permiten una entrada continua de gases sin que la presión varie notablemente.

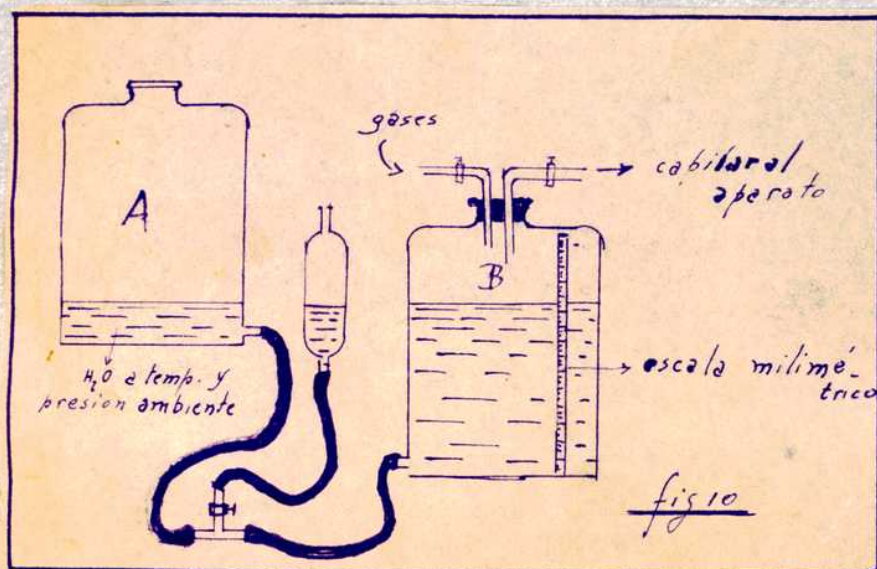


En el trabajo de Bates y Taylor según nos indica el último cuadro (pag.3), los caudales de gases usados oscilan entre 10 y 120 litros por hora, es decir



entre 1600 y 20.000 cc durante todo el tiempo que dura la experiencia. Como en nuestras condiciones experimentales la superficie iluminada es menor (la lámpara tiene apenas unos 15 cm de superficie luminosa) trataremos de aumentar el tiempo de iluminación. Buscaremos capilares que en el transcurso de uno o dos horas nos den volúmenes gaseosos aproximados a los usados por Bates y Taylor, es decir entre 15 y 300 cc/min.

Para la determinación del caudal gaseoso que pasa a través de los capilares utilizamos el dispositivo diseñado en la fig.10.



El frasco B lleva una tira de papel milimetrado en el que se han hecho marcas cada 50 cc que se van agregando en el frasco con un probeta graduada.

Se llena A de agua y B de aire, se conecta este a nuestro aparato y se cierra la llave de comunicación con el aire. Levantando A el agua de este frasco desaloja igual volumen de

aire de B hacia el interior de nuestro sistema, a través de los capilares. Durante esta operación debemos mantener la presión estable dentro de los límites de 5 y 15 mm. Una simple lectura de diferencia de niveles de agua en B nos dará el volumen gaseoso que ha pasado a través del capilar, a la presión que nos indica el manómetro y durante el tiempo que ha durado la operación.

Para conseguir igualar más fácilmente los niveles de ambos vasos comunicantes se intercaló el tubo c que es con el que se ensaya.

Después de ensayar con varios capilares distintos nos decidimos a utilizar los que nos dan los siguientes resultados : (ver cuadros 1 y 2)

a 5 mm por tubo ancho	40 cc/min
a 5 mm por capilar	25 cc/min
a 10 mm por tubo ancho	70 cc/min
a 10 mm por capilar	50 cc/min
a 15 mm por tubo ancho	120 cc/min
a 15 mm por capilar	75 cc/min

trabajando única-

mente la bomba de aceite. Cuando funcionan las dos bombas se obtienen los resultados:

a 5 mm por tubo ancho	70 cc/min
a 5 mm por capilar	40 cc/min
a 10 mm por tubo ancho	140 cc/min
a 10 mm por capilar	70 cc/min
a 15 mm por tubo ancho	215 cc/min
a 15 mm por capilar	105 cc/min

En esta forma una simple lectura de presión, conociendo por que tubo se hace el vacío nos dice la cantidad de gas que entra en el aparato durante el tiempo que dure la experiencia.

Para la determinación del agua oxigenada se pensó usar sulfato de titanio en las investigaciones cualitativas y MnO_4K en las cuantitativas. No habiendo en realidad motivo para usar dos reactivos diferentes y como debido a impurezas del sulfato de titanio, usado en los trabajos preliminares, se encontraron resultados contradictorios con el permanganato decidimos usar solamente este último reactivo.

Para las determinaciones cualitativas se preparó una solución empírica de MnO_4K a partir de una escala formada con agua oxigenada 10 volúmenes. Los resultados obtenidos fueron:

cc H_2O_2 10 vol.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	gotas de sol. conc. MnO_4K
1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	-
0,5	/	/	/	/	/	/	/	-	-	-
0,25	/	/	/	/	-	-	-	-	-	-
0,125	/	/	/	-	-	-	-	-	-	-
0,0625	/	/	-	-	-	-	-	-	-	-

siempre llevando el H_2O_2 a un vo-

lumen final de 1 cc. El signo / indica que la solución se decoloró y el - que

		el		entra-
no e	el			los la
ora				vol.
		titul		Bates y
Taylor	, H B	K. Le	la, ad	cuando
de	co,	1900, S	la	separada.
				(V) (VI)

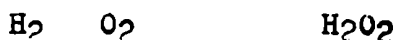
RESULTADOS DE NUESTRAS EXPERIENCIAS

a) Reacciones fotoquímicas .-

Unicemos este trabajo usando gases sin saturarlos previamente con vapor de mercurio; veremos si la acción directa de la luz de la lámpara de mercurio es capaz de producir la formación del agua oxigenada.

El aparato usado es el representado, como ya dijimos, en la fig. 9 y la lámpara trabaja a 37 V y 2,6 amp.

Cuando iluminamos una corriente gaseosa constituida por hidrógeno y oxígeno secos, el 25% de los casos estudiados (cuadro N° 3) indica la formación de agua oxigenada. Podríamos admitir que la reacción:



no es necesariamente fotosensibilizada por el vapor de mercurio.

En el caso de gases húmedos nos encontramos con los siguientes resultados: El vapor de agua en 8 casos investigados no da ninguna positivo (cuadro N° 4). En cambio basta hacer burbujear aire en el agua y luego de iluminado deja en la trampa enfriada con nieve carbónica y éter agua oxigenada reconocible en el 12,5% de los casos (cuadro N° 5). Este porcentaje aumenta a un 15% cuando cambiamos el aire por oxígeno. (cuadro N° 6).

Cuando se trata de hidrógeno y vapor de agua los casos positivos suben hasta el 57,2% (cuadro N° 7) siendo indistinto que la lámpara ilumine directamente a la cámara de reacción o lo haga concentrando su luz por medio del espejo o del imán.

Si además de hidrógeno agregamos oxígeno los casos positivos bajan algo, representan tan solo el 43,8% del total de casos estudiados (cuadro N° 8).

¿Representa esto que tanto la síntesis del agua oxigenada a partir del hidrógeno y del oxígeno, como la descomposición del vapor de agua en presencia de hidrógeno, oxígeno o de ambos gases, con ulterior formación de agua oxigenada es posible por acción de la luz, son que intervenga en ello el vapor de mercurio?

Evidentemente estos resultados experimentales parecen indicarlo. Parecería que la fuente luminosa, por nosotros empleada, fuese rica en luz de longitud de onda de 1900 A°, de acuerdo con lo que expresa Tien (IV), ya que longitudes de onda mayores de los 2000 A° desocian al agua oxigenada.

El estudio espectroscópico de la lámpara usada nos indica la presencia de varias rayas de emisión; una muy intensa en los 2537 A° y otra muy debil

(fig.11) pero ~~no~~ es notable en el negativo. No es posible atribuirle a esta línea tan débil la formación del agua oxigenada.

Podemos considerar que nuestra lámpara es, prácticamente, una fuente luminosa de 2537 \AA la que necesariamente debe ser absorbida por el vapor de mercurio y su energía transmitida al sistema reaccionante.

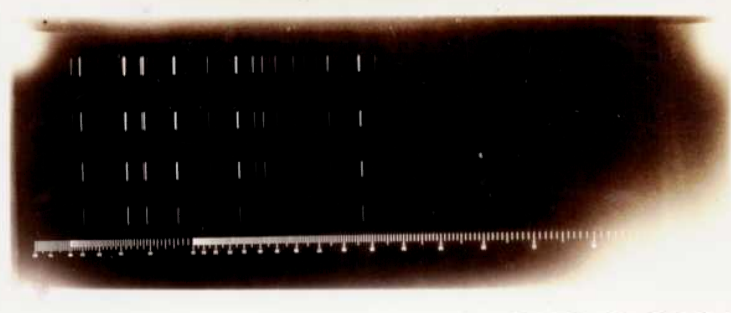
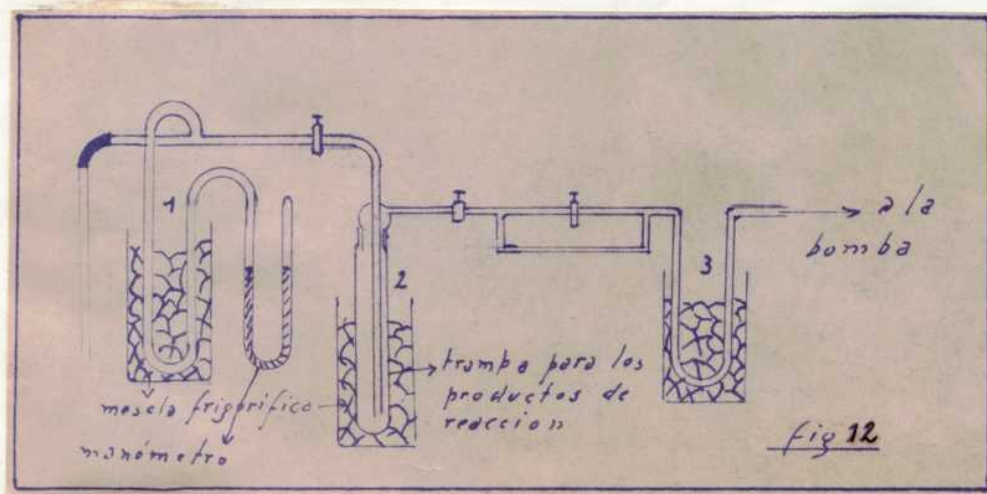


fig.11

Busquemos otra causa a la que se puede atribuir la formación del agua oxigenada. La temperatura atmosférica durante el desarrollo del trabajo ha llegado hasta $25,5^{\circ}\text{C}$, podemos suponer que a esa temperatura y a presiones comprendidas entre 5 y 20 mm, en que se realizan estas experiencias, la evaporación del mercurio de manómetros y bomba de difusión puede llegar a producir una atmósfera de mercurio capaz de llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas que conducirán a la formación del agua oxigenada.

Un depósito de color amarillo rojizo, muy tenue, adherido, después de muchas horas de trabajo, a la pared de la cámara de reacción justamente en el borde superior de la zona iluminada, soluble en NO_2H nos revela la presencia de Hg. Ha de ser este el depósito de óxido de mercurio de que habla Bates y que es debido al método del flujo.

Para eliminar este vapor de mercurio construimos las trampas indicadas en la fig.12, enfriadas con mezcla de éter y nieve carbónica.



En estas condiciones ensayamos el caso de hidrógeno y vapor de agua que es el que nos da el mayor porcentaje de experiencias en las que se ha encontrado H_2O_2 .

Enfriando estas tram-

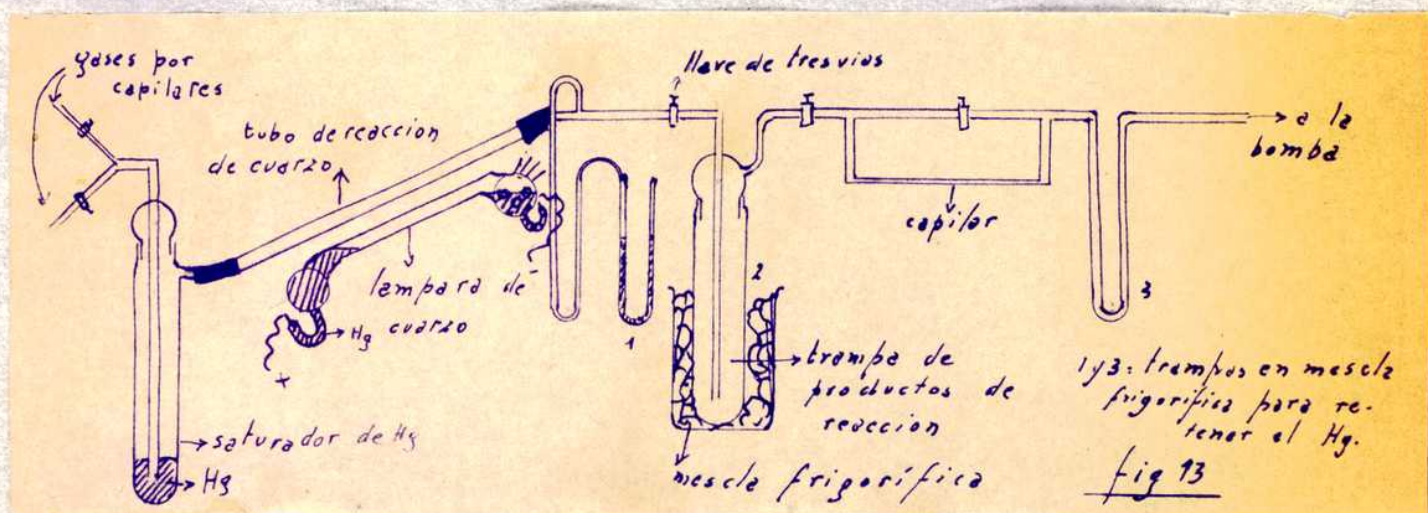
pas entre 40 y 55 grados bajo cero los casos positivos, de formación de agua oxigenada se reducen del 57,2% al 32%.(cuadro N°9).

Si no hemos conseguido eliminar completamente la producción de agua oxigenada la hemos reducido notablemente. Disminuyendo más la temperatura de las trampas, usando para enfriarlas aire líquido, esa producción de agua oxigena-

da se anula por completo (cuadro N^o10). Esto nos indica que la producción de agua oxigenada, por acción de la luz rica en 2537 A^o, ya sea por síntesis o por descomposición del vapor de agua, no es posible en ausencia del vapor de mercurio en el sistema.

b) Repetición del trabajo de Bates y Taylor en nuestras condiciones experimentales.-

1. Síntesis fotosensibilizada del agua oxigenada : Los gases hidrógeno y oxígeno se secan sobre cloruro de calcio y se saturan de vapor de mercurio, en el saturador por burbujeo. De acuerdo con lo indicado en la fig. 13, pasan luego a la cámara de reacción donde reciben durante el tiempo término medio de una hora la luz emitida por nuestra lámpara. Los productos de la reacción son recogidos por condensación en la trampa enfriada con aire líquido o éter y nieve carbónica.



Los resultados cualitativos de las experiencias nos expresan que el 33,33% de los casos observados llevan a la producción de agua oxigenada. Parece no influir en esta formación las variaciones que podemos introducir en las condiciones de iluminación. En efecto, el número de casos positivos se mantiene el mismo tanto si la luz llega directamente a la cámara de reacción, como si se concentran sus rayos con el espejo o se acerca la descarga a una de las paredes por intermedio del imán. (cuadro N^o11).

Las investigaciones cuantitativas (cuadro N^o12), comprueban la anterior aseveración y nos dicen que manteniendo el saturador de mercurio a 17^o la producción de agua oxigenada llega, término medio, a 0,1 mg después de una iluminación de una hora.

Al aumentar la temperatura de saturación con vapor de Hg entre 40^o y 70^o la producción de H₂O₂ llega al valor medio de 0,18 mg.

Esta producción, de acuerdo a lo que establecieron Bates y Taylor, disminuye con la corriente gaseosa y al aumentar la proporción de oxígeno en la mezcla.

En el trabajo de Bates y Taylor no se encuentran valores comparables como en nuestro caso, con el saturador de Hg a 17° la producción de H₂O₂ varia de 0,5 a 7,2 mg y con el saturador a 50° desde 29 a 113,7 mg. Las cantidades de gases totales usadas por aquellos autores han sido algo mayores (desde 1,66 a 20 litros) que las usadas por nosotros desde 2,10 a 6,40 litros, ha de ser esta una de las causas, que agregadas a las condiciones especiales en que trabajan, obtienen tan altos resultados.

Sin embargo nosotros hemos llegado a algo bastante importante: una producción notable, desde el punto de vista analítico, y constante de agua oxigenada cuando iluminamos una mezcla de hidrógeno y oxígeno previamente saturados de vapor de mercurio.

2. Descomposición del vapor de agua : Conectado a nuestro sistema un tubo con unos centímetros de agua y cambiando el saturador de mercurio por el representado en la fig. 3 a, nos encontremos en condiciones de decir si la acción de la luz produce la descomposición de la molécula de agua con ulterior formación de agua oxigenada.

De acuerdo con los resultados obtenidos con Bates y Taylor no hemos encontrado, en la trampa enfriada con aire líquido o nieve carbónica y éter, agua oxigenada, ni en las determinaciones cualitativas (cuadro N°13) ni en las cuantitativas (Cuadro 14).

c) Formación del agua oxigenada por descomposición fotosensibilizada del vapor de agua en presencia de hidrógeno, oxígeno o de ambos gases.-

Baste que agreguemos aire a vapor de agua para que al ser iluminado, en las mismas condiciones que hasta el momento ~~no se~~ aparezca agua oxigenada en la trampa suficientemente enfriada.

Conectemos antes de los capilares de entrada de gases un frasco lavador con unos centímetros cúbicos de agua, en los que burbujea el aire que pasará luego a saturarse de vapor de mercurio. En estos casos usamos el saturador por burbujeo (fig. 3 c). Las determinaciones cualitativas indican la presencia de dos casos positivos en seis estudiados (cuadro N°15). Las determinaciones cuantitativas (cuadro N°16) nos señalan, después de una hora de trabajo, con cantidades de aire húmedo que varían entre 140 y 140 cc/min, una producción de 0,021 mg de

de agua oxigenada. Esta producción aumenta a 0,06 mg (cuadros N°17 y 18) cuando en vez de aire agregamos oxígeno al vapor de agua. Esto nos indicaría que en el aire el principio activo de esta reacción es el oxígeno.

En este caso no obtenemos resultados tan constantes como cuando se trata de hidrógeno y oxígeno secos. Ese valor de 0,06 es el término medio entre valores que oscilan entre 0,043 y 0,113. El aumento de la temperatura de saturación con vapor de mercurio no aumenta la producción de agua oxigenada más que en un solo caso que no vuelve a repetirse aún trabajando en idénticas condiciones.

Podemos aceptar la idea, admitida por Bates y Taylor, de que el Hg en el nivel de resonancia, presente en el sistema, disocia la molécula de agua oxigenada:



como causa de la no repro-

ducción de los resultados.

Y tanto en este caso como en todos los que se han estudiado cuando usamos Hg en el sistema, aparece un depósito amarillo rojizo, muy tenue en el borde superior de la superficie, del tubo de cuarzo, iluminada por la lámpara y cuyo análisis indica la presencia de Hg. Ha de ser el depósito de óxido de mercurio.

Esta producción de agua oxigenada se ve aumentada notablemente cuando se trata de hidrógeno en vez de oxígeno el gas que acompaña al vapor de agua. El cuadro N°19 nos dice que el 59 % de los casos estudiados, en estas condiciones, conducen a la formación de agua oxigenada.

El estudio cuantitativo de estos casos nos dan la producción, término medio, de 0,088 mg después de una hora de trabajo, entre 5 y 15 mm de presión y con cantidades de hidrógeno húmedo que varían entre 50 y 140 cc/min. La producción es mayor cuando el saturador de mercurio se calienta a unos 40° y parece no influir en ella el caudal gaseoso usado. Los resultados varían algo, pero nunca se obtienen resultados tan poco concordantes como los obtenidos en los casos estudiados por Bates y Taylor, referente a hidrógeno y oxígeno secos. (cuadro N°20).

Si iluminamos una mezcla de hidrógeno y oxígeno húmedos (cuadros N°21 y N°22) a presiones que varían entre 10 y 20 mm y después de una hora de acción de la luz, encontramos una producción de 0,085 mg de H₂O₂. Los valores obtenidos varían más que en el caso anterior, existen valores máximos más altos, llegando-se a 0,124 mg para 25 cc/min de oxígeno y 50 cc/min de hidrógeno, con el saturador de mercurio a 18°.

No parece tener influencia, en este caso, la temperatura de saturación con vapor de mercurio, como tampoco el aumento de la cantidad de gases iluminados. En cambio un aumento de la proporción de oxígeno en la mezcla gaseosa determina una disminución de la cantidad de agua oxigenada producida.

Estamos en condiciones, después de estas experiencias, de decir que, la iluminación con luz rica en 2537 \AA de vapor de agua con hidrógeno, oxígeno o con ambos gases, en distintas proporciones, y en presencia de vapor de mercurio conduce a la formación de agua oxigenada, cosa que no sucede cuando iluminamos solamente al vapor de agua saturado de vapor de mercurio.

d) Condiciones en que aumenta la producción de agua oxigenada.-

Hemos visto

que la máxima producción corresponde a la mezcla hidrógeno y oxígeno secos; le siguen luego hidrógeno y vapor de agua, hidrógeno, oxígeno y vapor de agua, oxígeno y vapor de agua y por último aire y vapor de agua.

Se observa como regla general que la producción aumenta con la cantidad de gases iluminados hasta llegar a un caudal límite por encima del cual la producción baja nuevamente. En nuestras condiciones experimentales ese caudal es de 70 cc/min , cuando se trata de un solo gas, hidrógeno, oxígeno o aire, y agua.

La temperatura de saturación con vapor de mercurio no influye en esta producción sino en el caso de hidrógeno y vapor de agua.

La presión más conveniente es la de 10 mm .

Cuando se trata de hidrógeno y oxígeno secos la producción de agua oxigenada es mayor a mayor temperatura de saturación con vapor de Hg. En el caso de hidrógeno oxígeno y vapor de agua esa temperatura de saturación parece no tener influencia en la producción.

Mayor proporción de oxígeno en la mezcla disminuye la cantidad de agua oxigenada formada y esta aumenta, cuando se trata de gases secos, con el caudal gaseoso. Para gases húmedos este caudal llega al valor de máxima eficiencia para 25 cc/min de oxígeno y 50 cc/min de hidrógeno.

En realidad estas conclusiones tienen solo un valor muy relativo pues la no reproducción de los resultados nos indican la existencia de reacciones secundarias en las que desaparecen las moléculas de agua oxigenada.

Por esta causa la determinación del rendimiento de la reacción no tendría ningún valor pues no podríamos obtener, aún en idénticas condiciones de traba-

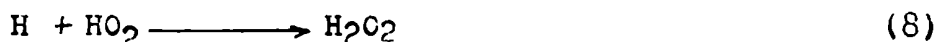
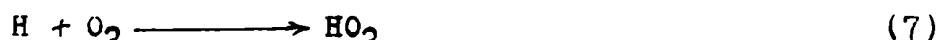
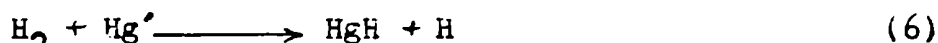
jo, resultados análogos.

En los casos de hidrógeno-vapor de agua e hidrógeno-oxígeno-vapor de agua de acuerdo con lo que dicen Gaviola y Wood (V) (pag. 6 de este trabajo) tiene influencia el mercurio en el nivel metaestable, por la producción de HHg, necesario para la disociación del vapor de agua.

Nosotros hemos creído poder activar la producción de átomos de Hg en ese nivel de excitación utilizando el imán que desviaría el arco hacia la pared de la lámpara cercana a la cámara de reacción (VII), pero el uso de ese imán no aumenta en ningún caso la producción de agua oxigenada, que parece en todos los casos independiente de las pequeñas modificaciones de iluminación que estamos en condiciones de producir.

e) Mecanismo de la reacción.-

En el caso de que se trata de la síntesis a partir de hidrógeno y oxígeno Taylor (IV) admite (pag. 4 de este trabajo):

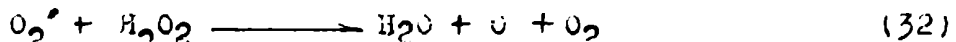


Nos parecen más aceptables las siguientes:



proceso del todo de acuerdo con lo indicado referente a H_2, O_2 y H_2O por Gaviola y Wood (V) (pag. 7 de este trabajo).

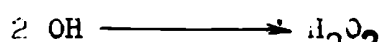
Un aumento de O_2 puede descomponer las moléculas de agua oxigenada formadas por choques de estas con moléculas O_2 excitadas:



En cambio un aumento de hidrógeno neutraliza el O dado en la ecuación (30), después de producirse el hidrógeno atómico dado por la (28).



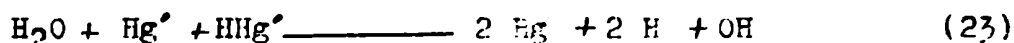
y nuevamente:



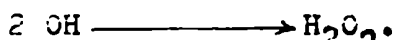
Esa descomposición de la molécula de agua oxigenada, frente al aumento de oxígeno no se podría explicar por el mecanismo propuesto por Taylor y anteriormente indicado (IV) (pags. 4 y 23 de este)

Cuando se trata de gases húmedos el mecanismo de la reacción ha de explicarse a partir de la descomposición de la molécula de agua.

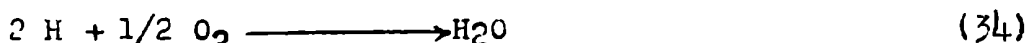
Gaviola y Wood (V) (pags.6 y 7 de este trabajo) el proceso:



y nuevamente:



Al agregar oxígeno a este sistema, puede actuar ya sea como neutralizador del hidrógeno, con nueva formación de agua:

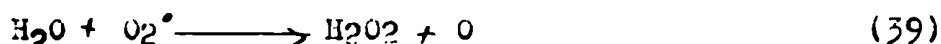


que volverá a disociarse produciendo nuevos OH que llevarán a la formación de más H_2O_2 . O bien el O_2 estado forma directamente OH con el hidrógeno :



Este mecanismo, de acuerdo con el trabajo sobre bandas de fluorescencia de Gaviola y Wood (V), nos parece completamente aceptable.

Si se trata de oxígeno y vapor de agua creemos que la reacción puede ser:

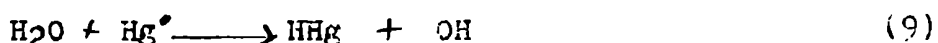


No se trataría en este caso de una descomposición sino de una oxidación fotosensibilizada del vapor de agua.

Con esto creemos haber cumplido lo que nos habíamos propuesto al principiar este trabajo:

Demostrar que la descomposición del vapor de agua, con producción de agua oxigenada, es solo posible en presencia de hidrógeno o de nitrógeno y oxígeno.

No es aceptable la hipótesis de Bates y Taylor para explicar el porqué no encuentran agua oxigenada en la trampa, enfriada con aire líquido, de que el Hg excitado descompone la molécula de agua oxigenada por choque con esta:



por cuanto estas condiciones subsisten cuando además de vapor de agua se encuentra en la cámara de reacción

hidrógeno o hidrógeno y oxígeno, y nosotros hemos podido demostrar la presencia de agua oxigenada en este caso.

Es evidente que esta reacción, por la que se destruye parte del agua oxigenada formada, se produce y a ella le hemos achacado la causa de la no reproducción de los resultados.

Réstanos ahora agregar a esto los cuadros con los resultados obtenidos en el desarrollo de nuestras experiencias para dar por terminado este trabajo que consideramos un modesto aporte al estudio de las reacciones fotosensibilizadas.

Creemos importante, para completar este trabajo, la determinación de las longitudes de onda verdaderamente eficaces en la reacción, para ello no basta un simple examen espectroscópico sino el análisis de la luz usada por medio de filtros que anulen algunas frecuencias, y poder así llegar a la o las verdaderas frecuencias activas o que mejoran la producción de agua oxigenada.

DATOS EXPERIMENTALES

a) Calibrado de los capilares.-

Cuadro N°1

Efectuando el vacío solo por bomba de aceite

tiempo min	presión mm	lect. v ₁ cc	lect. v ₂ cc	vacío por	v ₁ -v ₂ cc	caudal cc/min
10	5	200	600	a	400	40
10		500	350		350	
10		250	650		400	
10		650	1050		400	
10		1050	1450		400	
10	5	1450	1700	b	250	25
10		1700	1950		250	
10		1950	2200		250	
10	10	300	600	a	300	70
10		1250	2250		1000	
10		1000	2150		1150	
10		1550	2250		700	
15	10	1600	2350	b	750	50
10		250	600		350	
10		600	1100		500	
10		1100	1350		250	
5	15	1600	2200	a	600	120
10		200	1350		1150	
5		1350	2000		650	
10		300	1500		1200	
10	15	400	1150	b	750	75
10		250	1000		750	
10		350	1000		650	
10		300	1050		750	

Cuadro N°2

Efectuando el vacío por ambas bombas

tiempo min	presión mm	lect. v ₁ cc	lect. v ₂ cc	vacío por	v ₁ -v ₂ cc	caudal cc/min
10	5	600	1350	a	750	70
10		850	1500		650	
10		500	1200		700	
10		500	1200		700	
10		400	1100		700	
10	5	400	700	b	300	40
10		400	600		200	
10		400	800		400	
10		400	800		400	
10		400	850		450	
10		350	800		450	
10		400	800		400	
10		400	800		400	
10	10	200	1600	a	1400	140
10		300	1700		1400	
10		300	1700		1400	
10		200	1550		1350	
10	10	400	1100	b	700	70
10		450	1100		650	
10		400	1100		700	
10		400	1150		750	
10		450	1150		700	
5		600	900		300	

Continuación del cuadro N°2

tiempo	presión	lect. v ₁	lect. v ₂	vacio	cor.	v ₁ -v ₂	caudal
5	10	300	650	b	350	70	
5	15	200	1300	a	1100	215	
10		150	2350		2200		
5		300	1350		1050		
5		250	1300		1050		
5	15	150	650	b	500	105	
10		200	1350		1150		
10		300	1300		1100		
10		150	1050		900		
10		200	1300		1100		

b) Ferrecciones fotoquímicas, sin vapor de Hg en el sistema

Cuadro N°3

Hidrógeno y oxígeno secos

N°	gases cc/min		p exp mm	t cond -°C	tiempo min	lámpara	MnO ₄ K
	H	O					
1	40	40	10	75-65	50	a 1 cm	-
2	40	70	15	75-65	60	id	-
3	70	70	15	75-65	60	id	-
4	70	40	15	75-65	30	iman	-
5	70	70	10	73-50	90	id	-
6	70	70	10	76-60	60	id	-
7	70	70	20	75-55	60	id	-
8	40	40	10	72-68	50	espejo	-
9	70	40	15	70	60	id	-
10	70	40	15	75-65	30	id	-
11	70	40	15	50-30	60	id	-
12	70	70	10	71	60	id	-

Cuadro N°4

Vapor de agua

N°	t atm °C	p exp mm	tiempo min	t cond -°C	lámpara	caudal cc/min	MnO ₄ K
1	16,5	10	50	70-60	espejo	70	-
2	16	10	60	71	a 1 cm	50	-
3	17	10	60	65-75	iman	140	-
4	18	10	50	70-65	iman	70	-
5	18	10	60	71	espejo	40	-
6	18,5	10	50	73-70	espejo	50	-
7	17,5	5	60	71-65	iman	140	-
8	17,5	5	50	70-60	espejo	25	-

Cuadro N°5

Vapor de agua y aire

N°	t atm °C	p exp mm	tiempo min	t cond -°C	lámpara	caudal cc/min	MnO ₄ K
1	15	10	30	40-50	a 1 cm	70	-
2	15	10	60	40	id	70	-
3	16	10	60	55-45	id	140	-
4	17,5	10	30	55-75	id	50	-
5	16,5	10	30	70-60	espejo	140	-
6	15	10	60	60-70	id	70	-
7	17	10	30	72-50	id	70	dudoso
8	17	10	60	70-65	id	70	-
9	16,5	5	60	70-65	id	40	-

Continuación del cuadro N°5

N°	t atm	p exp	tiempo	t cond.	lámpara	caudal	MnO ₄ K
10	15	10	60	72-68	iman	140	-
11	17	10	30	70-65	id	70	-
12	17	10	60	70-60	id	70	/
13	15	5	30	72-65	id	70	-
14	15	5	60	70-68	id	40	-
15	16,5	5	60	70-65	id	40	-
16	16	10	60	73-60	id	70	-

Cuadro N°6

Oxígeno y vapor de agua

N°	caudal cc/min	p exp mm	tiempo min	cond.t -°C	lámpara	MnO ₄ K
1	140	10	30	75-70	a 2 cm	-
2	140	10	60	75-70		-
3	70	10	60	75-72		/
4	70	5	60	75		-
5	70	5	50	75-65	espejo	/
6	70	10	60	73-60		-
7	70	10	30	73-65		-
8	50	10	60	72		-
9	50	10	60	70		-
10	50	10	60	70-60	iman	-
11	40	5	30	75-65		-
12	40	5	60	72		-
13	40	5	60	75-65		-
14	25	5	50	71		-

Cuadro N°7

Hidrógeno y vapor de agua

N°	p exp mm	t cond. -°C	tiempo min	lámpara	caudal cc/min	MnO ₄ K
1	10	75-70	30	espejo	140	/
2	10	75-70	30			/
3	10	70	30			dudoso
4	10	74-72	30	a 1 cm		vestigios
5	10	75-73	30		70	/
6	10	75-74	30			/
7	10	72	30			-
8	5	60-40	45			/
9	5	73-50	60	iman		dudoso
10	10	75-70	30			/
11	10	75-65	60			-
12	10	50-30	30			/
13	5	70	50			/ debil
14	10	75-70	60	espejo		/ debil
15	10	73-60	60			/
16	10	75-73	60			-
17	10	75-73	60			/ debil
18	10	75-73	30			-
19	10	73-40	30		140	dudoso
20	10	73-70	60	iman		-
21	10	73-64	60			/ debil

Cuadro n°28

N°	Hidrógeno		oxígeno y vapor de agua		tiempo min	lámpara	MnO ₂ /K
	gases cc/min	H . O	p exp mm	t cond -°C			
1	70	70	10	70-50	60	espejo	vestigios
2	70	70	10	73-60	30	id	-
3	50	50	20	73-60	30	id	-
4	50	50	20	70-55	60	id	/
5	50	50	20	73-60	50	id	vestigios
6	70	40	15	70-50	60	1 cm	-
7	70	40	15	76-60	60	iman	vestigios
8	140	40	20	70-60	60	id	dudoso
9	70	70	10	75-60	50	id	-
10	50	50	20	70	60	id	-
11	50	40	15	70-65	50	id	vestigios
12	50	40	15	75-60	50	id	-
13	70	70	10	72-68	60	id	vestigios
14	70	140	15	71	60	1 cm	-
15	70	70	10	70-63	60	id	-
16	140	70	15	73-55	60	id	/

Resultados obtenidos cuando funcionan las trampas enfriadas con nieve carbónica y éter, para retener el Hg de los manómetros:

Cuadro N°29

N°	Hidrógeno y vapor de agua		condensadores		tiempo min	caudal cc/min	lámpara	MnO ₂ /K
	p exp mm	t ₁	-°C					
			t ₂	t ₃				
1	10	50	70	50	60	140	a 1 cm	dudoso
2	10	52	70	50	60	70	id	/
3	10	45	65	50	60	140	id	/
4	10	50	65	55	60	70	id	vestigios
5	10	50	70	50	60	70	id	-
6	10	45	72	42	60	70	id	-
7	10	55	75	50	30	70	id	dudoso
8	10	50	70	40	60	70	id	vestigios
9	10	50	70	50	60	70	id	-
10	10	55	62	50	60	70	id	-
11	10	60	70	55	60	70	id	-
12	10	60	70	60	60	70	id	-
13	15	50	70	50	60	70	iman	-
14	10	46	75	30	60	70	id	-
15	10	50	75	40	60	50	id	dudoso
16	10	60	70	40	30	50	id	/
17	10	50	70	50	60	70	id	-
18	10	60	74	50	60	70	id	/
19	10	60	75	60	60	70	espejo	/
20	10	55	73	60	60	70	id	dudoso
21	10	60	70	60	60	50	id	/
22	10	60	72	65	50	50	id	dudoso
23	1	60	67	60	60	50	id	-

resultados obtenidos cuando se enfria las trampas, para el Hg de los manómetros con aire líquido

Cuadro N°10

N°	p exp mm	tiempo min	lámpara	gas usado cc/min	MnO ₄ K
H ₂ O					
1	15	30	a l cm	215	-
2	5	45	espejo	70	-
3	10	90	id	140	-
aire, H ₂ O					
4	15	120	a l cm	105	-
5	10	60	id	70	-
6	10	90	id	140	-
7	5	60	iman	40	-
O, H ₂ O					
8	15	60	iman	120	-
9	5	60	id	40	-
10	10	50	id	70	-
11	10	40	espejo	50	-
H, H ₂ O					
12	10	60	espejo	70	-
13	10	60	id	50	-
14	10	50	id	70	-
15	10	60	id	70	-
H, O, H ₂ O					
16	15	50	a l cm	40-70	-
17	20	30	id	70-70	-
18	15	60	id	50-25	-
19	20	30	id	50-50	-
20	20	40	iman	70-70	-
H, O secos					
21	15	60	espejo	140-70	-
22	10	35	id	70-70	-
23	10	60	a l cm	40-40	-
24	10	25	id	70-70	-
25	10	30	id	70-70-	-

c) Reacciones fotosensibilizadas

Cuadro N°11

Hidrógeno y oxígeno secos

N°	p exp mm	t sat Hg °C	t cond - °C	gases H . O cc/min		tiempo min	lámpara	MnO ₄ K
1	10	25-30	70-60	70	70	60	espejo	+
2	10	40-26	70-60	40	40	60	id	+
3	10	40-20	73-57	40	40	60	id	-
4	10	40-28	71	25	25	60	id	-
5	10	25-20	72-65	40	40	40	iman	-
6	10	40-28	70-60	40	40	30	id	+
7	15	40-26	70-60	40	70	30	id	+
8	15	40-25	73-60	25	50	60	iman	-
9	15	40-20	76-40	140	70	45	id	+
10	15	38-27	76-60	70	140	60	id	-
11	15	58-31	75-60	120		60	espejo	-
12	15	58-35	74-70	40	60	50	id	-

Quadro N°12

Hidrógeno y oxígeno seco. Determinaciones cuantitativas

N°	gases		t sat °C	Hg . t cond - °C	MnO ₄ K cc	H ₂ O ₂ mg
	H	O				
1	40	40	17	68-60	0,70	0,11364
2	25	25	17	70-60	0,63	0,10553
3	70	70	17	68-60	0,70	0,11364
4	70	70	17	68-60	0,55	0,08929
5	40	40	17	70-60	0,48	0,07793
6	70	70	40-70	70-38	1,25	0,02289
7	140	140	45-60	68-55	1,10	0,17858
8	70	140	40-75	68-60	0,98	0,15910
9	140	70	40-70	70-58	1,30	0,21105
10	70	70	40-70	73-55	0,85	0,14800

Quadro N°13

Vapor de agua. Determinaciones cualitativas

N°	t sat °C	Hg . p exp mm	t cond - °C	caudal cc/min	tiempo min	lámpara	MnO ₄ K
1	21	5	72-60	40	20	1 cm	dudoso
2	17,5	5	72-55	40	30	espejo	-
3	19	5	72-50	40	45	inán	dudoso
4	27	10	75-60	70	60	id	-
5	28	10	78-65	70	30	id	-
6	29	10	75-60	70	60	id	-
7	18	5	70-60	40	30	espejo	dudoso
8	25	5	70-65	40	30	id	dudoso
9	37	5	73-60	40	30	id	-
10	21	5	75-50	40	75	id	-
11	35	5	73-60	40	60	id	-
12	30	10	72-65	70	55	id	-

Quadro N°14

Vapor de agua. Determinaciones cuantitativas

N°	t sat °C	Hg . p exp mm	t cond - °C	caudal cc/min	tiempo min	lámpara	MnO ₄ K cc	H ₂ O ₂ mg
1	17	5	70-60	70	40	espejo	0	0
2	17	10	75-68	140	25	id	0	0
3	17	10	75-65	70	30	id	0	0
4	17	5	70-60	40	60	inán	0	0
5	30	10	70-65	140	35	id	0	0
6	60	10	70	70	45	id	0	0
7	42	10	71	70	50	id	0	0
8	55	10	73-70	50	60	1 cm	0	0

Cuadro N°15

Aire y vapor de agua. Determinaciones cualitativas

N°	t sat °C	Hg . t cond -°C	p exp mm	caudal cc/min	tiempo min	lámpara	MnO ₄ K
1	15	60-40	10	70	60	espejo	-
2	15	73-60	10	79	70	id	✓
3	14	76-70	10	70	30	id	-
4	16	86-60	10	70	70	iman	-
5	16	74-50	10	70	40	id	✓ debil
6	18	76-60	10	70	60	id	-

Cuadro N°16

Aire y vapor de agua. Determinaciones cuantitativas

N°	caudal cc/min	tiempo min	t sat Hg °C	lámpara	MnO ₄ K cc	H ₂ O ₂ mg
1	70	60	16	a 1 cm	0,15	0,02135
2	40	50	18	id	0,10	0,01623
3	140	60	18	espejo	0,12	0,01948
4	70	30	17	iman	0,17	0,02760
5	125	30	40-50	a 1 cm	0,10	0,01623
6	70	20	60-50	espejo	0,15	0,02135
7	140	60	60-40	iman	0,13	0,02110

La trampa fué enfriada con aire líquido.

Cuadro N°17

Oxígeno y vapor de agua. Determinaciones cualitativas.

N°	p exp mm	t sat Hg °C	t cond -°C	caudal cc/min	tiempo min	lámpara	MnO ₄ K
1	10	25-20	74-65	140	40	espejo	✓
2	10	38-24	70-60	140	30	id	-
3	10	38-24	70-60	70	60	id	✓
4	10	30-23	70-60	70	50	id	✓
5	10	40-36	74-65	70	50	id	-
6	10	40-20	70-60	70	50	iman	✓
7	10	40-26	72-65	70	50	id	-
8	10	30-20	74-65	70	35	id	-
9	10	38-27	73-60	140	60	id	-
10	10	25-20	72-65	50	40	id	✓
11	5	38-24	70-60	40	50	id	-
12	5	38-27	70-50	40	25	id	✓
13	5	40-26	70-50	25	30	id	-

Cuadro N°18

Oxígeno y vapor de agua. Determinaciones cuantitativas

N°	caudal cc/min	t sat Hg °C	lámpara	MnO ₄ K cc	H ₂ O ₂ mg
1	70	18	a 1 cm	0,25	0,04335
2	140	17	id	0,29	0,04588
3	70	18	id	0,45	0,07306
4	70	18	iman	0,37	0,06007
5	70	18	espejo	0,35	0,05682
6	50	70-50	a 1 cm	0,72	0,11689
7	70	40-50	id	0,28	0,04546
8	140	50-60	iman	0	0
9	70	50-70	id	0,35	0,05682

Continuación del Cuadro N°18

N°	caudal	t sat Hg	lámpara	MnO ₄ K	H ₂ O ₂
10	70	50-70	espejo	0,39	0,06332
11	75	50-70	id	0,37	0,06007

En este caso la trampa donde se recoge el agua oxigenada fué enfriada con aire líquido y las experiencias han durado término medio una hora.

Cuadro N°19

Hidrógeno y vapor de agua

N°	p exp mm	t sat Hg °C	t cond -°C	caudal cc/min	tiempo min	lámpara	MnO ₄ K
1	10	18,5	74-60	70	40	a 1 cm	✓
2	10	24-20	72-60	70	30	id	-
3	10	58-28	72-60	70	50	id	✓/debil
4	10	35-26	73-60	70	35	id	-
5	10	47-26	70-60	50	30	id	✓ debil
6	10	58-21	76-40	50	60	id	✓
7	10	46-26	76-60	50	40	espejo	-
8	10	24-22	73-60	140	70	id	-
9	10	40-25	70-50	70	25	id	✓
10	10	25-20	73-57	70	30	id	✓
11	5	40-25	70-60	40	40	id	✓
12	5	30-25	73-60	40	30	id	-
13	5	40-28	70-55	25	45	iman	✓
14	5	38-25	70-60	70	50	id	-
15	5	22-20	74-70	40	35	id	✓
16	10	38-23	70-40	140	35	id	-
17	10	16	74-70	140	25	id	✓

Cuadro N°20

Hidrógeno y vapor de agua, Determinaciones cuantitativas

N°	caudal cc/min	t sat Hg °C	lámpara	MnO ₄ K cg	H ₂ O ₂ mg
1	70	19	a 1 cm	0,60	0,09741
2	70	18	id	0,47	0,07630
3	50	18	id	0,43	0,06981
4	50	18	id	0,40	0,06403
5	75	18	iman	0,40	0,06403
6	70	20	id	0,32	0,08491
7	70	18	espejo	0,45	0,07306
8	70	90-35	a 1 cm	0,50	0,08117
9	70	50-80	id	1,00	0,16235
10	140	50	id	0,65	0,20553
11	75	45-50	id	0,50	0,08117
12	50	50-60	iman	0,51	0,08361
13	140	40	id	0,50	0,08117
14	70	75-70	id	0,70	0,11364
15	120	45-55	id	0,54	0,08839
16	50	40	espejo	0,52	0,08442
17	70	45-60	id	0,65	0,10553
18	70	55-45	id	0,35	0,08929
19	140	55-45	id	0,60	0,09741

En este caso las experiencias duran, término medio, una hora; la trampa ha sido enfriada con aire líquido y la presión ha variado de 10 a 15 mm.

Cuadro N°21

Hidrógeno, oxígeno y vapor de agua. Determinaciones cualitativas

Nº	gases cc/min H . O		p exp mm	t sat Hg °C	t cond -°C	tiempo min	lámpara	MnO ₄ K
1	70	70	10	53-25	70-60	55	espejo	✓
2	40	40	10	43-25	72-65	60	id	-
3	70	70	10	40-20	62-70	50	id	dudoso
4	40	40	10	46-25	76-58	40	iman	-
5	25	25	10	64-28	76-50	50	id	-
6	70	40	15	48-30	73-60	30	id	✓
7	40	70	15	58-28	72-65	60	id	-
8	50	25	15	35-20	70-60	60	id	-
9	140	70	15	40-28	73-65	55	espejo	✓
10	40	70	15	38-24	72-58	60	id	-

Cuadro N°22

Hidrógeno, oxígeno y vapor de agua. Determinaciones cuantitativas

Nº	gases H . O cc/min		t sat Hg °C	t cond -°C	lámpara	MnO ₄ K cc	H ₂ O ₂ mg
1	25	50	18	aire liq	a 1 cm	0,76	0,128339
2	140	70	18	id	id	0,51	0,08280
3	50	25	16	68-60	id	0,33	0,05682
4	25	50	16	68-60	espejo	0,50	0,08117
5	70	140	16	70-60	id	0,48	0,07793
6	40	70	16	70-50	iman	0,50	0,08117
7	50	25	40-70	68-60	a 1 cm	0,27	0,04665
8	70	40	40-70	68-60	id	0,60	0,09741
9	25	50	40-70	aire liq	id	0,52	0,08442
10	25	50	50-70	id	iman	0,75	0,12176
11	40	70	50-70	70-60	espejo	0,50	0,08117

Estas experiencias han durado 60 min y la presión ha variado entre 10 y 15 mm.

FIN

Lina Perestaria
Agosto 1937



Bibliografía

- I.- John Expert . Tratado de Química Física. págs. 481-521.
 - II.- Taylor . Elementary Physical Chemistry.
 - III.- John R. Bates y Hugh S. Taylor . Studies in Photosensitization I .Publicado en Journal of the American Chemical Society 49, 2438 (1927).
 - IV.- Jean Barbaudy . Traité de Chimie Inorganic de Pascal
 - V.- E. Gaviola y R. E. Wood . Photosensitized Band Fluorescence of CH, Hg, NH₃ H₂O and NH₃ Molecules. Publicado en Philosophical Magazine, vol VI Diciembre 1928.
 - VI.- Treadwell . Tratado de química analítica.-
 - VII.- E. Gaviola . Dependencia de la velocidad de reacción fotoquímica de la intensidad de iluminación primaria. Publicado en Anales de la Asociación Química Argentina. #92 año 1950.
-