

LIBRERIA ANTICUARIA

JEREZ

C/ Madera, 20
Teléfono 666 15 36

28529 RIVAS-VACIAMADRID
(MADRID) ESPAÑA

PRINCIPIOS DE QUÍMICA MODERNA

QUÍMICA MODERNA



PRINCIPIOS

DE QUÍMICA

MINERAL Y ORGÁNICA

POR EL DOCTOR

D. Eugenio PIÑERÚA ÁLVAREZ,

Profesor de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid

(2.^a EDICIÓN)

P. BRUNO IBEAS *



VALLADOLID:

IMPRESA Y LIBRERÍA NACIONAL Y EXTRANJERA DE ANDRÉS MARTÍN

Sucesor de los Sres. Hijos de Rodríguez,

Librero de la Universidad y del Instituto.



1901

*Es propiedad del autor
y queda hecho el depósito
que marca la ley.*

E. Ferrería Álvarez

PRÓLOGO

DE LA

PRIMERA EDICIÓN



La Química es una de las ciencias que experimenta cambios más profundos, y también más frecuentes, en las teorías é hipótesis con que trata de explicar el cúmulo inmenso de hechos revelados incesantemente por la observación, y confirmados por la experiencia.

Esto es debido, á que la evolución de las ideas acerca de los fenómenos del mundo físico está fatalmente ligada al progreso experimental.

Así vemos, que las prácticas supersticiosas de los magos de Caldea y las invocaciones de los iniciados en el *arte sagrado* del templo de Menfis, desaparecieron al constituirse la *scientia chimia* como arte metalúrgica en la edad media.

Las ideas acerca de la transmutación de los cuerpos y las operaciones misteriosas de los fabricantes de la *pedra filosofal*, del oro (Sol), y la plata (Luna), se abandonaron al establecerse definitivamente en la ciencia el concepto de cuerpo simple, considerándole como término de las operaciones analíticas.

Se desechó la famosa teoría de STHAL acerca del flogisto, cuando el gran LAVOISIER dió comienzo á su nuevo método experimental, estudiando cuantitativamente las reacciones de los cuerpos.

La original y profunda concepción acerca de la afinidad y las reacciones químicas en general, debida al sábio BERTHOLLET, fué olvidada por no hallarse de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por el ilustre Químico PROUST.

Se derrumbaron las memorables teorías dualística y electroquímica, sostenidas con singular tenacidad por el ilustre BERZELIUS, cuando GAY-LUSSAC, DUMAS, LAURENT, MALAGUTI, etc., dieron á conocer los fenóme-

nos de sustitución ó metalépsicos observados por ellos, y que han servido de base para la introducción en la ciencia del unitarismo moderno.

Todas estas doctrinas, todas estas hipótesis más ó menos racionales y lógicas, han cedido su puesto á otras nuevas, después de haber comunicado á la ciencia un impulso mayor ó menor, agrandando el círculo de sus investigaciones y contribuyendo á la realización de numerosos descubrimientos.

El estudio de éstos cambios y fluctuaciones del espíritu científico á través de las edades es de grande interés, porque así aprendemos á desconfiar de todo lo que en el orden material sale del dominio de la experiencia y de los hechos para entrar en el de las hipótesis que deben interpretarlos; y también nos sirve para conocer los grandes servicios que dichas hipótesis han prestado á la ciencia, y la necesidad de su empleo como guías luminosos en el obscuro camino que nos conduce á la verdad.

Los sabios contemporáneos con el poderoso auxilio del sistema científico atómico-cinético, que ilumina con penetrante claridad los fenómenos materiales; y con la extensa y razonada aplicación de los principios de la termodinámica han realizado progresos tan considerables, que ha cambiado por completo el fondo y aspecto de la ciencia química.

Entre los brillantes resultados de ésta moderna investigación, que acumula sin cesar nuevas observaciones, figuran en primera línea las referentes á la disociación y los equilibrios en general utilizadas para explicar muchos fenómenos que antes no se comprendían, habiendo contribuido también á modificar el concepto de la afinidad, que es la verdadera clave de bóveda de todo el edificio científico.

No son menos interesantes las consecuencias de los estudios hechos acerca de las disoluciones, que constituyen la base de numerosos procedimientos para determinar las constantes de combinación y de reacción; y tampoco deben olvidarse los resultados experimentales acerca de la velocidad de las reacciones, y los referentes á la medida del grado de disociación electrolítica de los cuerpos disueltos deducido del conocimiento de su conductibilidad eléctrica, cuyos resultados han servido para hallar los *coeficientes de afinidad* de los ácidos y las bases.

Y citaremos, por último, las consecuencias referentes á las nuevas investigaciones térmicas, y las relaciones entre los pesos moleculares y atómicos de los cuerpos con sus calores específicos, sus calores latentes de

vaporización, con la velocidad del sonido— cuando son gaseosos — y con la presión osmótica, el descenso del punto de congelación, los aumentos en el punto de ebullición, las conductibilidades eléctricas y las tensiones capilares de sus disoluciones, cuyos descubrimientos tienden á esclarecer los problemas más árdnos y difíciles de la Química.

Requiriendo el estudio de dichos trabajos en las *Memorias* originales de sus autores y en las *Revistas* extranjeras, una labor incesante, y cierta preparación científica y literaria de que evidentemente carecen los escolares que asisten á nuestros centros de enseñanza, hemos creído conveniente la publicación de éste libro, en el que los expondremos de una manera sencilla, precisa y suficientemente detallada, así como las nociones teóricas y prácticas más importantes de carácter fundamental ó general, y las leyes que sirven de base á la química moderna, en cuya ciencia las consideraciones de orden físico ocupan un lugar preferente y permiten en muchos casos prever y calcular la marcha de los fenómenos.

Como nuestro libro está destinado á servir principalmente para la enseñanza, incluimos al lado de ciertos conocimientos elementales, otros de orden superior impresos con caracteres distintos á fin de que pueda adaptarse á los diferentes grados de aquella.

Si en realidad conseguimos prestar algún servicio á los que deseen estudiar los principios teóricos y prácticos de esta ciencia, y conocer sus progresos más recientes, habremos satisfecho todas nuestras aspiraciones.

EUGENIO PIÑERÍA ÁLVAREZ.

Valladolid 1.º de Noviembre de 1897.

ADVERTENCIA DE LA EDICIÓN SEGUNDA

Al publicar la segunda edición de estos PRINCIPIOS DE QUÍMICA hemos hecho algunas modificaciones aconsejadas por la práctica, sin abandonar el plan adoptado en la primera para la exposición de los conocimientos científicos.

Diferenciamos los estudios elementales de los superiores mediante diversos tipos de letra, empleando la *cursiva* para los correspondientes á las cátedras de Química General.

Madrid 1.º de Octubre de 1900.

E. PIÑERÚA.

PRINCIPIOS

DE

QUÍMICA MINERAL Y ORGÁNICA

I.

Cuerpos.—Mundo físico.—Mediante el testimonio veraz de los sentidos — reconocido el valor innegable de este criterio de verdad — nos es fácil adquirir la certidumbre de que existen alrededor nuestro, gran número de *seres extensos, ponderables, aptos para producir sensaciones, sujetos en sus mudanzas ó cambios á leyes constantes que podemos determinar, y á los cuales denominamos cuerpos*

El conjunto de todos estos *seres ó cuerpos*, que la naturaleza nos ofrece, recibe el nombre de *mundo físico, material ó sensible*.

Atributos del mundo físico.—El mundo material, que es el objeto de estudio de las ciencias físicas y naturales, posee entre otros atributos menos importantes, los de *unidad y extensión*. Es *uno con unidad de continuidad*: los espacios vacíos no se admiten actualmente en dichas ciencias (1). Es *uno con uni-*

(1) Se supone que existe un medio universal constituido por una materia sutilísima, eminentemente elástica, denominada éter, que llena todos los espacios, rodea todos los cuerpos y penetra en su interior, sirviendo de vehículo de las vibraciones moleculares que se transmiten de los cuerpos al éter, y del éter á los

dad de recíproca influencia: todos los cuerpos ejercen entre sí acción ó influencia positiva. La atracción universal es el cemento del mundo físico.

Y por último: el mundo corpóreo es *uno con unidad de orden*: la armonía del mundo físico en todas sus manifestaciones es innegable (1).

Otro de los atributos del mundo corpóreo es *la extensión*. Respecto á si es ó nó limitado, no diremos ni una sola palabra: es un problema inmenso de la Filosofía, que no nos corresponde resolver.

Esencia de los cuerpos.—Acerca de la *esencia de los cuerpos ú origen interno de sus propiedades*, nada se sabe de cierto.—Desde los más remotos tiempos se han emitido acerca de este asunto las hipótesis más contradictorias, sirviendo de fundamento á numerosos sistemas de explicación científica *de los cambios ó mudanzas que los cuerpos nos presentan, y á los cuales denominamos fenómenos* (2).

Una de las hipótesis antiguas más importantes acerca de la composición esencial de los cuerpos es la llamada *hilomórfica*.

Esta consiste en suponer que las substancias corpóreas se hallan compuestas *esencialmente* por dos principios: uno potencial y determinable, idéntico en todos los cuerpos, y otro actual y determinante, diferente en cada uno de distinta especie. Al primero le denominaron *materia prima* y al segundo *forma substancial*.

La *materia prima* es, según los partidarios del hilomorfismo, una realidad incapaz de existir sola, inactiva, estéril, indiferente de suyo para ser un cuerpo cualquiera, y que pasa á ser una substancia —como sujeto de potencias—al completarse por la forma.

cuerpos.—En estos cambios, una parte de la energía cinética molecular y atómica de las substancias, se hace sensible al transmitirse al éter en forma de calor, luz y electricidad; y recíprocamente éstas vibraciones etéreas comunican su energía á los átomos y moléculas de los cuerpos, produciéndose así en el universo un cambio recíproco continuo de energía.

(1) La *unidad* de que tratamos nada tiene que ver con la cuestión de la *unicidad* del mundo terrestre.

(2) Respecto á la *composición esencial de los cuerpos y sistemas de explicación científica de los fenómenos naturales*, puede consultarse la obra titulada: **Los grandes problemas de la Química Contemporánea y de la Filosofía natural**, por el DOCTOR E. PIÑERÚA ALVAREZ, págs. 82-98.—1893.—Santiago.

La *forma* es la causa profunda de la acción de los cuerpos, la determinante del ser, el principio legislativo, el regulador, el generador, es decir, la realidad que unida con la materia, pero sin identificarse con ella, la hace activa, la específica, la convierte en un cuerpo determinado y no en otro. Son, por tanto, las *formas*, ciertas realidades que constituyen las cosas en cuanto actúan.—Y se llaman *substanciales*, porque en unión con la materia realizan las múltiples substancias corpóreas.

Además de la *materia prima* y las *formas substanciales*, que entran como *principios esenciales* de los cuerpos, admitían la *materia segunda* que constituye los cuerpos ya *informados*, y también las *formas accidentales*, que son las que estos pueden adquirir mediante la naturaleza ó el arte.

Toda acción natural de un cuerpo es determinada, según la hipótesis hilomórfica, por una *forma*, y tiende á producir otra *forma*. Las *formas* vienen á ser como puntos de reposo en el continuo variar de las cosas, conservándose en medio de las mudanzas de los estados transitorios ó mutaciones accidentales.

El proceso mecánico en la naturaleza es la causa eficiente de todos los fenómenos: es el medio—en sentido figurado—de que se valen las formas para manifestarse. De manera que los cambios están bajo la influencia de la actividad generadora, y el proceso mecánico al servicio de la alteración.

Cuando pasa la *materia prima*, que en los cuerpos ha de tener necesariamente una *forma*, á ser actuada por otra, como que para adquirir la segunda ha debido perder antes la primera, puesto que en una misma substancia no pueden coexistir varias formas, admitían en el cuerpo *in fieri* un momento de *privación* que les servía para explicar su génesis. Algunos filósofos admitían también *formas transitorias*, á las cuales atribuían el papel de constituir *escalones intermedios en el proceso de la generación*, estableciendo que la naturaleza opera la diferenciación de especies (tanto inorgánicas como orgánicas) tan gradualmente, que es muy difícil á veces trazar la línea de separación entre dos cuerpos considerados como especies distintas. Pero afirmaban que esta miopía humana no puede ser razón suficiente para que no admitamos las especies y las transformaciones substanciales como hemos manifestado.

Admitían además un principio *teleológico* en todas las cosas naturales, señalando la inteligencia suprema del Autor de todo lo creado, que es á la vez su principio y último fin.

Nada hay, decían, inútil en la naturaleza: todo está á causa de algo y para algo. Investigar el fin es determinar la causa profunda de la necesidad natural.

Nosotros aunque reconocemos el valor científico, innegable de la hipótesis hilomórfica, juzgamos que, así como no se hace intervenir el alma en el estudio de los fenómenos materiales del cuerpo humano, no deben emplearse las *formas substanciales* para resolver y explicar los problemas de orden físico, por

muy necesarias que sean para el establecimiento de ciertos principios generales.

En su consecuencia, nosotros admitimos con la mayoría de Físicos y Químicos contemporáneos, que *los cuerpos están formados por dos componentes esenciales unidos por modo indecible, que son: la materia y la energía.* Y en armonía con este supuesto origen de las propiedades que poseen las substancias corpóreas, también admitimos dos principios que afirman entrambos la *indestructibilidad* de los citados componentes esenciales.

Fenómenos: su clasificación.— **Diferencia entre los fenómenos físicos y químicos.** Los fenómenos *son los cambios ó mudanzas que observamos en los cuerpos, cualquiera que sea su origen, estado, naturaleza y grado de complejidad.*

Se han clasificado en *astronómicos, meteorológicos, mecánicos, físicos, químicos, fisiológicos, etc.* Según la hipótesis cinética son esencialmente idénticos: esto es, *todos son mecánicos.* Pero para facilitar su estudio *los que nos muestran los astros ó cuerpos celestes se han denominado astronómicos; los que se verifican en la atmósfera de nuestro globo se llaman meteorológicos; los que nos ofrecen los cuerpos que nos rodean, cuando sometidos á la acción de ciertas fuerzas se hallan en equilibrio ó están en movimiento y dependen de ese estado, han recibido el nombre de mecánicos; la mayor parte de los que se realizan en los seres vivientes se denominan fisiológicos; y, por último, se llaman físicos los que se producen en las diferentes substancias sometidas á la influencia de los diversos agentes, calor, luz, electricidad, etc., siempre que de su acción no resulten nuevos cuerpos, porque en éste caso se denominan químicos.*

La diferencia, por consiguiente, entre los fenómenos físicos y químicos, *consiste en que por causa de las transformaciones de orden físico, los cuerpos que las experimentan no se cambian en otros nuevos. Y los fenómenos químicos dan origen siempre á nuevas substancias perfectamente caracterizadas, y fácilmente reconocibles.*

Los fenómenos químicos pueden reducirse en último término á las *combinaciones, descomposiciones, transformaciones alotrópicas é isoméricas,* cuyas definiciones daremos en otro lugar de esta obra.

Factores primordiales de los fenómenos que los cuerpos nos presentan.—Cuando sometemos al análisis los fenómenos que los cuerpos nos presentan, nuestra inteligencia discernir como factores primordiales la *materia* ó sujeto de las variaciones, el *espacio* que esta realiza por ser extensa, la *energía* como causa de las mutaciones ó cambios, y el *tiempo* realiza por estas al efectuarse sucesivamente.

El estudio de cada uno de estos factores va á ser el objeto de las siguientes líneas.

Materia.—La materia puede definirse diciendo, *que es uno de los componentes esenciales de los cuerpos, cuyos principales atributos son la extensión y la impenetrabilidad*; algo que es común igual en todas las substancias, y que permanece y dura á través de todas sus transformaciones.

Si sometemos á la acción del calor un trozo de azufre ordinario, de color amarillo de limón, insípido, cristalino, poco denso y frágil, observamos que á cierta temperatura (114° C.) se transforma en un líquido claro, transparente y muy movable, pasando después—si continúa la acción térmica—por múltiples estados de pastosidad y fluidez, hasta que por fin se convierte en vapor. Si cuando está próximo su punto de volatilización vertemos el azufre líquido en agua fría, obtenemos una masa blanda y modelable de color pardo rojizo. Si le precipitamos actuando un ácido sobre un polisulfuro disuelto, ó bien por la acción del agua sobre los cloruros de azufre, se nos presenta, ya en polvo fino de color blanco, soluble en el bisulfuro de carbono, ó ya anaranjado, insoluble en éste cuerpo. Si le disolvemos en un líquido denominado *tolueno*, se le obtiene en laminitas blancas de aspecto nacarado, en cristales octaédricos ó en agujas prismáticas de brillante aspecto.

La experiencia nos ha hecho ver el azufre en el estado sólido, líquido, pastoso, y en el de vapor; amorfo soluble en el sulfhido carbónico, é insoluble en éste líquido; en cristales octaédricos y prismáticos, en laminitas blancas nacaradas, en masas duras de color amarillo y en pardo-rojizas malaxables.

Sometiendo el fósforo á la acción de diversos agentes, puede ofrecérsenos en el estado sólido, líquido, en el de sobrefusión y en vapor; cristalizado en hermosas agujas incoloras, muy refringentes, y en romboedros obtusos de color violado obscuro; en láminas brillantes amarillentas, y en masas blancas, grises, violadas y negras; más oxidable y menos oxidable; tóxico y no tóxico.

Estas mismas substancias combinándose entre sí y con otros elementos, pueden experimentar cambios más profundos. Así vemos producirse numerosos compuestos desde los más sencillos de la Química Mineral

(sulfhido hídrico y fosfuros de hidrógeno) hasta los más complejos é importantes que se encuentran en el organismo de los vegetales y animales, como por ejemplo las *esencias* de muchas especies de plantas de la gran familia de las crucíferas, la *cistina* de los cálculos urinarios, la *taurina* de los pulmones de los mamíferos y de la carne de los moluscos, las *lecitinas* de los nervios y del cerebro humano.

Y los nuevos compuestos, mediante acciones diversas y mutaciones sucesivas, pueden originar otros diferentes en los que entran también el azufre y el fósforo.

Se comprueba experimentalmente, que las unidades de masa físico-químicas de los dos elementos, permanecen fijas é invariables, á lo menos en cantidad, al través de todas sus transformaciones.

Y los resultados calorimétricos nos autorizan para afirmar, que en cada transformación aislada, por pequeña que ésta sea, se producen variaciones simultáneas en la energía intrínseca correspondiente á las antedichas masas.

Luego es exactísimo decir, después de comprobados estos hechos, que *hay siempre algo* en las substancias transformadas *que existía ya* en las primitivas, y algo también hay que *no existía*.

Es evidente, que si no hubiese algo de los primitivos cuerpos en los que observamos después del cambio, resultarían estos producidos de la nada. Y si nada nuevo se hubiese producido no los distinguiríamos de los primitivos.

Tenemos, pues, que admitir dos realidades en todos los cuerpos: una que permanece constantemente invariable, y otra que varía constantemente al realizarse las transformaciones.

Y nuestra razón nos dice, que lo *invariable y fijo común é igual* en todas las substancias, debe ser algo potencial y determinable, indiferente de suyo para afectar un estado, ó ser un cuerpo A, B ó C, porque de otro modo no se comprende que pueda presentarse sucesivamente con tan diferentes aspectos.

Este algo corpóreo, *principio de la cantidad*, no puede confundirse con la extensión pura, porque sería una abstracción, y es un ser, *es una realidad*: la nada no puede afectar forma alguna.

No es el color, ni el olor, ni el sabor, ni la estructura, ni la dureza, ni la aridez, ni la elasticidad, ni el brillo, ni cualidad alguna física ó química de las que observamos en los cuerpos, *sinó el sujeto de todas ellas*.

Este algo real, existente en los cuerpos mismos, y diferente de las transformaciones que pueden sufrir, es independiente de cada una de ellas en particular, puesto que las vemos aparecer y desaparecer sucesivamente, y *éste algo no desaparece*.

Esta realidad, cuyos principales atributos son la *extensión* y la *impenetrabilidad*, siempre la misma al través de las mutaciones experimentadas por los cuerpos, y que permanece y dura como la roca en medio de las movibles olas del océano, es la llamada *materia*.

Energía.—Se ha definido diciendo, *que es la capacidad ó potencia para producir trabajo*.—Es un hecho innegable que todos los cuerpos actúan sobre nuestros sentidos, y también lo es que su modo de acción difiere en cada uno de ellos.

Luego el azufre y el fósforo de nuestro anterior ejemplo deben ser *algo más que materia*.

La ciencia química enseña, que á cada cuerpo corresponde —cualquiera que sea su estado— cierta energía intrínseca, íntimamente relacionada con determinadas cantidades invariables en peso de la materia de cada uno de ellos. Esto es al menos lo que se infiere de los recientes trabajos de GULBERG y WAAGE VAN'T HOFF, OSTWALD, y otros Químicos.

Y se comprueba diariamente en nuestros laboratorios, que esta energía —fuente ú origen de las cualidades sensibles que los cuerpos poseen— experimenta variaciones constantes al realizarse los cambios físicos y químicos.

Observamos, por ejemplo, que la formación de una molécula de sulfido hídrico y otra de fosfamina (componentes y compuestos en su estado actual á $+ 15^{\circ}$ C) va siempre acompañada de una variación en la energía intrínseca transformable, que es igual á 19'32 y 48'72 ergs diez; que el azufre prismático (sistema binario) para transformarse en octaédrico (sistema terbinario), ó recíprocamente, pierde ó gana según el sentido del cambio, una cantidad de energía equivalente á $3'36 \times 10^9$ ergs; que el azufre amorfo soluble, de color blanco lechoso, al cambiarse en amorfo insoluble, anaranjado, experimenta una variación próximamente igual á la anterior; que al convertirse el azufre blando pardo rojizo, en azufre duro de color amarillo, se producen 400 gramo-grados; que el fósforo ordinario de color blanco amarillento cuando se transforma en rojo cristalizado, abandona $8'064 \times 10^{11}$ ergs; y, por último, que al atravesar los cuerpos del estado gaseoso al sólido por una serie indefinida de otros intermedios, se producen análogas variaciones.

Y se comprueba además el fenómeno verdaderamente notable, —cuando las transformaciones son reversibles— que al volver el

cuerdo á su estado inicial, las masas físico-químicas *recobran toda su energía primitiva*.

Luego estamos autorizados para afirmar, que los múltiples estados físicos, físico-químicos y químicos en que los cuerpos se presentan—incluso el llamado ordinario—y todos los cambios que observamos en ellos, corresponden á modificaciones más ó menos profundas en la *actividad* que ellos mismos poseen, y en virtud de la cual impresionan á nuestros sentidos.

Esta *actividad*, determinante del modo de ser de los cuerpos en sus diferentes estados, se nos muestra de una manera ostensible y clara, ya como atracción en el acto de combinarse unos con otros, ya como resistencia cuando queremos conducirlos, sean ó nó compuestos, á otro estado diferente de aquel en que se hallan.

Y no habiendo podido los Químicos establecer un ciclo reversible de transformaciones entre dos cualesquiera de los llamados cuerpos simples, resultando por tanto imposible—á lo menos hasta ahora—la génesis recíproca de nuestros elementos, puede afirmarse que son estos estados de la materia los más persistentes de todos los conocidos.

De modo en resúmen, que es lícito concluir como afirmábamos antes, que los cuerpos *son algo más que materia*. La materia es sólo uno de sus elementos esenciales constitutivos.

Es *el principio de la cantidad ó de la extensión*; pero como además de este atributo—y todo lo que le sigue—los cuerpos poseen evidentemente cierta actividad intrínseca variable en cada uno de sus estados, es preciso admitir *cierta realidad que unida por modo indecible á la materia* (incapaz de existir sola) *la haga activa*, la especifique y determine.

Esta realidad para los partidarios de los sistemas cinéticos es el *movimiento*; para los que aceptan los dinámicos (dinamismo transcendental físico ó realista) es la *fuerza*; para los que profesan las doctrinas del atomismo psíquico es cierta *facultad apetitiva racional*; y para los filósofos que admiten el *hilonorfismo* es la *forma substancial*, considerándola como la raíz primera, que en lo más íntimo de las substancias corpóreas comunica á las cosas *el ser* (para que pertenezcan á especie determinada), y *el obrar* para que operen en conformidad con un cierto fin. Y por razón de la *forma* admiten *potencias*, como principios activos que

producen las disposiciones y mudanzas de que han menester las cosas para conseguir el fin. Y además las *fuerzas*, que son las producciones del principio formal y efectivo, ó sea de la *forma*, por medio de las *potencias*.

Nosotros podemos definir, por lo tanto, la *energía*, diciendo que es uno de los componentes esenciales de los cuerpos, origen inmediato de sus manifestaciones de actividad.

Y ésta *energía* se considera unida por modo indecible á la llamada *materia*, realizando de este modo las diferentes substancias corpóreas: *todas en cuanto son activas, la poseen en cierto grado*.

Pero los Físicos han hecho una distinción entre la que muestran los cuerpos cuando se hallan dotados de movimiento, y la que encierran cuando aparecen en reposo. A la primera la ha denominado RANKINE *energía actual ó efectiva*, y THOMSON y TAIT *energía cinética*. A la segunda se la llama *potencial ó disponible*, y según HELMHOLTZ *fuerza de tensión ó energía estática*.

El astro que recorre su trayectoria, la piedra que desciende en el espacio, el viento que agita las aguas del océano, el útil de una máquina que hiende, perfora, pulveriza, labra, lima ó pule, son otros tantos casos de cuerpos en movimiento que poseen *energía actual*.

La ciencia enseña además, que ciertos movimientos imperceptibles para nuestros sentidos, tanto por la pequeñez de los móviles y de sus trayectorias como por la enorme velocidad de que se hallan animados, tienen grande importancia en la mecánica del universo. Así que las ondulaciones del *éter* constituyendo los rayos luminosos, que producen múltiples combinaciones y descomposiciones; las vibraciones moleculares de los cuerpos originando el calor que dilata, funde y volatiliza las diferentes substancias; las atracciones y repulsiones de todo género, son otras tantas formas de la *energía cinética ó efectiva*.

Y se dice que encierran *energía potencial ó disponible*, la roca situada al borde del abismo, el agua represada en la cumbre de una montaña, el arco de flecha atirantado, el péndulo en el extremo de su trayectoria, los gases y vapores acumulados en fuertes recipientes, los cuerpos explosivos, los combustibles, los alimentos, los medicamentos y en general *todo cuerpo susceptible de producir un fenómeno desde el momento mismo en que se cam-*

bia su actual posición de equilibrio en el espacio, ó la de sus masas moleculares ó atómicas.

La Filosofía natural afirma, que la antedicha distinción no es más que aparente.

— Si se admite como principio científico *que la causa próxima de todos los fenómenos es, sin excepción, el movimiento*, la llamada *energía actual* no puede ser esencialmente distinta de la *energía disponible*.

La energía estática debe considerarse como un sistema de movimientos materiales imperceptibles que durante cierto tiempo se conserva invariable, á lo menos en apariencia, con relación al gran número de los que le rodean; pero que turbado por cualquiera causa el equilibrio movable entre las acciones y reacciones del sistema que se considera, con los restantes del medio en que se halla, se produce inmediatamente el movimiento sensible que denominamos energía cinética.

Esto no obstante, la distinción se halla establecida en la ciencia, y la transformación parcial de las diferentes formas de la energía cinética en otras de las disponibles y vice-versa, ha servido para explicar un número considerable de fenómenos materiales físicos y químicos (1).

En armonía con las ideas antes consignadas, todas las propiedades de los cuerpos, cualesquiera que estos sean, se hacen depender del estado particular de equilibrio movable en que se encuentran las unidades de masa físico-químicas. Y todas las transformaciones de que son el sujeto, se atribuyen á variaciones producidas en su energía intrínseca, correlacionándolas para la explicación de los fenómenos químicos con ciertos cambios simultáneos, en la naturaleza, el número, el enlace y situación relativa en el espacio de las masas llamadas atómicas, *que las suponemos contenidas en ciertas cantidades ponderables de los cuerpos, correspondientes á cierto volumen (moléculas), ofreciéndose de éste modo á nuestra inteligencia relacionadas en el espacio bajo cierta unidad de forma, y coactivas bajo cierta unidad de acción concurrente y específica, en todos los cuerpos que poseen el mismo órgano funcional, y por lo tanto, la misma función química* (2).

(1) Cuanto á la aplicación de estas ideas á la Biología léase el artículo de W. Preyer titulado *La loi de conservation de la vie.*—Revue Scientifique del 6 de Junio de 1891.

(2) Las modificaciones en el número de las masas atómicas que constituyen las moléculas de los cuerpos se reconocen fácilmente mediante procedimiento físico-químicos, como por ejemplo la comparación de densidades, la análisis óptica, la

De modo en resúmen, que al verificarse ante el espíritu la reducción á movimiento, como hemos dicho antes, de todas las causas próximas de las mutaciones que en los cuerpos se producen, los primitivos grupos de fenómenos astronómicos, físicos, químicos y fisiológicos resultan materialmente idénticos. Y por la misma razón la vasta enciclopedia de los conocimientos naturales se halla constituida por una sola ciencia. Si la Astronomía se considera como la mecánica de las grandes masas denominadas *cuerpos celestes*, la Física es la de las *moléculas*, la Química la de los *átomos* y la Fisiología la *atómico-molecular* de los seres vivos.

Fuerza.—Lo que designamos con esta palabra no es fácil explicarlo con claridad; pero el que desdeñe todo conocimiento algún tanto obscuro que renuncie también desde luego al llamado sensitivo.

La ciencia al consignar la acción constante de todos los cuerpos, no puede desentenderse en absoluto de las razones causales: todo hombre pensador se ve precisado á admitirlas y estudiarlas. El sentimiento y la idea de *causa* no pueden ser destruídos sino destruyendo la conciencia en sí misma (1).

A. LIEBMAN en su obra titulada *Análisis de la realidad*, se expresa del modo siguiente:

espectroscópica, y el descenso en los puntos de congelación de las soluciones salinas; por el sentido de los cambios en los coeficientes de difusión, en los de transporte electro-químico, en los de capilaridad, en el calor específico, en el de combustión, en el poder electro-magnético absoluto, y en los puntos de fusión, ebullición, solubilidad, etc. Cuando se originan modificaciones en la posición y enlace de las masas químicas últimas (átomos), se reconocen por los cambios simultáneos que sufren los cuerpos en sus velocidades de reacción particulares y específicas, por los desdoblamientos á que dan origen cuando los sometemos á una determinada serie de reacciones, por las variaciones en el poder refringente, en la conductibilidad electrolítica, en su actividad para la luz polarizada, en su acción fisiológica, etcétera, etc. Y por último: los cambios de unos átomos por otros de diferente naturaleza ó actividad, se patentizan empleando los procedimientos generales de análisis química, y se comprueba en cada caso todo lo relativo á su composición y estructura, mediante una serie de síntesis parciales que conducen á la total y definitiva del cuerpo.

(1) Herbert Spencer.—Primeros Principios, pág. 526.

Las fuerzas de la naturaleza son espectros causales, pero reales, no imaginarios....

Si acercamos un objeto de hierro, una llave por ejemplo, á algunos centímetros de distancia de un poderoso electro-imán, se sentirá el espectro: interponed un diafragma, y esto no obstante, la tracción misteriosa obrará como antes.

Dejad caer en el agua un trozo de potásio y vereis como el espectro mueve el glóbulo sobre la superficie del líquido.

Quemad, decimos nosotros, en el oxígeno una cinta de magnesio, y el espectro se os mostrará luciente y esplendoroso como la luz del día.

Pues bien: la fuerza para los filósofos partidarios del hylomorfismo tiene su origen en la forma, que es la causa profunda de las manifestaciones de la actividad de los cuerpos.

En sentido material ó físico es la materia en movimiento, dotada de sus propiedades, como sujeto próximo de los fenómenos físicos y químicos (1).

En este sentido decía no ha muchos años el ilustre astrónomo romano P. ANGEL SECCHI (2), que las fuerzas admitidas para la explicación de los fenómenos físicos, tales como el calor, luz, electricidad, magnetismo, atracciones moleculares, afinidad química y gravitación universal, pueden considerarse como *materia en movimiento*.

Y por último: la fuerza es en sentido mecánico, todo lo que cambia ó tiende á cambiar el estado de reposo ó de movimiento de un cuerpo, modificando en este último caso su dirección, su velocidad ó su género.

Pero bueno será advertir, que de cualquiera modo que se consideren las fuerzas, no son algo que vaga por el espacio envolviendo los cuerpos con red invisible; no son asideros misteriosos con los que el Sol, por ejemplo, retiene á los planetas en sus órbitas, sino que los planetas mismos, y el propio Sol

(1) Tilman Pesch, (S. J.)—*Instituciones de Filosofía Natural*, núm. 293, letra (e).

(2) *L'unité des forces physiques.*

ejerciendo influencias hasta ahora desconocidas, son los que originan el fenómeno de la gravitación.

No son agentes inmateriales como dice el sábio HIRN (1), los que reúnen los elementos ó cuerpos simples en sus combinaciones, porque se prueba con evidencia irresistible, que la *actividad química* es una función de los mismos cuerpos: las fuerzas son lo *eficiente*, lo *activo* (*quod agens agit aut patiens patitur*) que poseen todos los séres.

Sabemos, por tanto, lo que hemos de pensar al oír hablar de fuerza, tan bien al menos como cuando se habla de movimiento.

Nosotros estamos en este asunto tan alejados de los que dicen que las fuerzas físicas son cosas subsistentes, como de los que las consideran como meros estados de movimiento ó relaciones de espacio: nuestras ideas son intermedias.

El movimiento debe considerarse, á nuestro juicio, como la condición accesoria bajo la cual obran las fuerzas y producen sus efectos.

“Se ha creído, dice HIRN, hacer un progreso considerable en la interpretación de los fenómenos naturales, sustituyendo la *fuerza* por el *movimiento*, suponiéndole coexistente con la materia desde toda eternidad, ó creado con ella en un momento dado. Esta hipótesis se funda en fenómenos excepcionales en la naturaleza, que mal analizados han servido de fundamento á teorías cada vez más arbitrarias. Tienen como base la aparente comunicación del movimiento de un cuerpo que choca con otro que aparece en reposo,,.

Y yo añado, que los que sustentan estas ideas no explican la comunicación del movimiento, porque entonces se verían obligados á admitir la fuerza.

La mayoría de los filósofos consideran principalmente en este fenómeno la *causa interna de la variación externa de lugar*, que no debe confundirse — como lo hacen lastimosamente la generalidad de los Físicos— con el *movimiento en sí mismo*. La actualidad de la fuerza que los cuerpos poseen, es el tránsito del estado potencial al actual; y esta mutación interna que es producida en el cuerpo movido por el que mueve, y que se dá á conocer al investigador por el movimiento externo, debe considerarse en primer término como *efecto de la fuerza ó actividad propia del cuerpo*. Nadie que esté en su juicio podrá sostener que el movimiento emigre como una realidad cualquiera de una cosa á otra; el *movimiento en sí no es algo real que pueda transmitirse*.

(1) *La notion de Force dans la Science moderne.*—Revue Scientifique, 1.º Agosto de 1885.—París.

Pero aun admitiendo como hecho real y positivo la comunicación del movimiento, hágase como quiera, el sistema cinético es insuficiente para esclarecer —á lo menos hasta ahora— fenómenos de excepcional importancia, como por ejemplo la gravitación universal, las atracciones y repulsiones eléctricas, las combinaciones y descomposiciones químicas, etc.

Todas las tentativas hechas para explicar mediante una teoría cinética la gravitación (1) y demás fenómenos atribuidos á las atracciones y repulsiones, han fracasado. La frivolidad de la famosa hipótesis de LESAGE ha sido demostrada brillantemente por CLERK MAXWEL (2) y por HIRN (3).

Empero reconocemos, separándonos también en esto de la opinión de HIRN, que el movimiento es un factor importantísimo en todas las manifestaciones de la naturaleza, y muy especialmente en los fenómenos químicos, como lo prueban evidentemente los estudios experimentales realizados en estos últimos años.

Y vamos á terminar ahora estas breves consideraciones acerca de la fuerza, transcribiendo el siguiente párrafo de la obra de LEIBNITZ titulada Sistema nuevo de la naturaleza.

“Siendo aun muy joven, dice, fui inducido por los Matemáticos y Físicos á abandonar el hermoso campo de Filosofía. Como me agradaban sus seductores sistemas de explicación exclusivamente mecánica de la naturaleza, desprecié el de aquellos que andan siempre con *formas y virtudes*, cosas que no hay quien las entienda. Pero después que intenté profundizar en los principios de la mecánica para darme cuenta de las leyes de la naturaleza, reconocí que *no se puede prescindir del concepto de fuerza*. Aunque estoy convencido de que los fenómenos del mundo corpóreo se verifican mecánicamente, *no puedo menos de creer que los mismos principios de la mecánica tienen á su vez una causa más profunda que la que esta ciencia puede aducir.*”

Principios de la conservación de la materia y de la energía.—Entropía de la energía.—Si se pesan con la mayor exactitud posible los cuerpos que intervienen en los procesos químicos, se encuentra que *á través de todas las transformaciones que estos pueden experimentar, hay algo que permanece y dura sin perderse la menor cantidad, ya que las sustancias se excin-*

(1) Para el estudio de estas teorías léase W. B. Taylor. — *Kinetic Theories of Gravitation*. — 1875, y un extracto por J. B. Stallo. — *La Matière et la Physique Moderne*, cap. v, p. 33.

(2) *Enciclopedia Británica*. palabra ATOM.

(3) G. A. Hirn. Loc. cit. y *Nouvelle réfutation générale des théories appelées cinétiques*. — 1886, Paris.

dan en sus componentes, ó que de la unión de los elementos resulten otras nuevas.

En efecto: *el peso de los cuerpos que intervienen en las reacciones es exactamente el mismo de los que resultan de ellas: no hay pérdida, ni producción de materia.*

Y como se obtienen siempre idénticos resultados, cuando sometemos á un exámen riguroso los fenómenos ó cambios, de cualquiera orden que sean, que los cuerpos nos presentan, se admite *que en el Universo no hay pérdida ni producción de materia, siendo por consiguiente una cantidad constante á pesar del proteísmo que en ella observamos.*

Este principio llamado de la *conservación de la materia*, fundamental en las ciencias naturales, fué adivinado por los filósofos griegos (*Natura rerum de* LUCRECIO), y ha sido comprobado con experiencias decisivas, en cuanto á los fenómenos químicos se refiere (combinaciones, descomposiciones, transformaciones alotrópicas é isoméricas), por el gran LAVOISIER hace poco más de un siglo.

En muchos casos parece que no se cumple dicho principio pero ésto no es más que en apariencia.

Así, por ejemplo, en los vegetales originados por una pequeña semilla, parece á primera vista que la materia se ha multiplicado por su propia virtud y que se ha realizado, por tanto, una verdadera producción de ella. Pero la observación y la experiencia han comprobado que el desarrollo de las plantas es debido á las sustancias que absorben del terreno en que viven, y del aire que respiran.

Un fenómeno opuesto al anterior parece también no hallarse conforme con el principio citado.—Cuando arde un cuerpo en la atmósfera se destruye aparentemente la materia; pero una observación escrupulosa muestra, que en las combustiones hay sólo transformación de los cuerpos sólidos ó líquidos en vapores ó gases incoloros é invisibles como el aire, los cuales tienen un peso que, lejos de ser más pequeño, es más grande que el de los cuerpos primitivos, porque á los componentes propios de éstos se ha unido otro de la atmósfera llamado oxígeno.

El principio establecido en 1842 por JULIO ROBERTO MAYER, médico de Heilbronn, y por el cual se afirma que la *energía del Universo, variable en la forma, permanece constantemente invariable en cantidad*, es otro de los fundamentos de las ciencias naturales.

Este principio denominado de la *conservación de la energía* no es en realidad más que un corolario de la correlación solidaridad y transformación equivalente de los diversos agentes físicos.

Cuando hacemos girar la manivela de una máquina eléctrica, como por ejemplo la de Vos, una cierta cantidad de *energía cinética* se transforma directamente en *energía eléctrica disponible*. — Y si entonces se aproximan las manos, una á cada varilla de los polos de la máquina, al saltar la chispa, la *energía eléctrica estática ó disponible* se cambia en *cinética* y sentimos una contracción muscular (fenómeno fisiológico) tanto más violenta, cuanto mayor haya sido el esfuerzo empleado al poner en movimiento los discos de la máquina.

Si en una vasija cerrada sometemos la sal amoniaco á una cierta temperatura, la *energía actual térmica* se transforma en *energía potencial química*, al mismo tiempo que la substancia se descompone en amoniaco y gas clorhídrico.

Eliminando después la acción calorífica, la *energía potencial química* de los cuerpos separados se transforma otra vez en *actual térmica*, y se constituye la sal primitiva.

Si sometemos el agua acidulada á la acción de una corriente eléctrica empleando electrodos de plomo, la *energía cinética* de la corriente se transforma en *potencial química*, al paso que se verifica la separación de los elementos oxígeno ó hidrógeno que constituyen aquel líquido.

Si suspendemos el pasc de la corriente, la *energía potencial química* de los elementos separados se transforma de nuevo en *cinética* (corriente eléctrica) á medida que el agua se reconstruye.

Dirigiendo esta corriente á través de un hilo de cobre arrollado sobre una barra de hierro dulce, la *energía actual eléctrica* la transformaremos en *energía potencial magnética*. Y si por la influencia atractiva del electroimán hacemos girar una rueda ó polea, habremos transformado la *energía potencial magnética* en *energía actual mecánica*.

Y por último: si transmitimos el movimiento de la polea ó rueda á los discos de una máquina eléctrica, tal como la de WIMSHURST, dispuesta para esta demostración, la *energía mecánica actual* se cambia en *energía eléctrica disponible*. Y al saltar la chispa entre las dos varillas de los polos de la máquina, la *energía eléctrica disponible* se transforma otra vez en *eléctrica actual, calor y luz*.

Vemos, por tanto, que la luz, el calor, la electricidad, el magnetismo, las acciones mecánicas, las químicas y algunas fisiológicas, no sólo pue-

den considerarse como formas particulares de la energía, sino que son transformables unas en otras.

Estudiada en detalle la transformación recíproca de los agentes físicos, se observa que se realiza siempre en proporciones fijas y determinadas, de manera que la energía actual que aparece es igual á la energía potencial desaparecida, y viceversa. De donde resulta, que la suma de la potencial y la dinámica es siempre constante, cuya verdad como ya hemos dicho antes, se llama principio de la conservación de la energía, el cual debe considerarse como lógico complemento del de la indestructibilidad de la materia.

Pero debemos advertir, que hasta ahora la transformación directa de la energía química en energía mecánica no se ha podido realizar sino por intermedio del calor. Y también, que si es cierto que todas las formas de la energía se convierten rápida y completamente en calor, el cambio inverso no se verifica en totalidad. El calor se transforma en trabajo, cuando pasa de un cuerpo más caliente á otro más frío, pero también entonces la transformación es incompleta: una cierta cantidad de calor de temperatura más elevada se cambia en calor de temperatura más baja, y permanece así perdido para la producción de trabajo cuyo fenómeno se denomina degradación, disipación ó entropía de la energía.

De todas éstas transformaciones la que más nos interesa es la del trabajo en calor y reciprocamente, pues se ha admitido en Química, que la cantidad de calor que se absorbe ó desprende en una reacción cualquiera es igual á la suma de los trabajos físicos y químicos que se efectúan en dicha reacción (Principio de los trabajos moleculares).

De modo que valorando la cantidad de calor que se produce en una reacción, si restamos de este el que corresponde á los trabajos físicos, tendremos el que pertenece á los químicos, y, por tanto, una cierta medida de la intensidad con que han reaccionado los cuerpos (Berthelot).

Tiempo.—Los dos últimos factores primordiales de los fenómenos de orden físico, son el tiempo y el espacio de que ahora vamos á ocuparnos.

El tiempo considerado en sí mismo, excluyendo las mutaciones sucesivas de las cosas, se identifica con la nada.

Si los seres sujetos á nuestra observación y experiencia desapareciesen, desaparecería el *tiempo real*.

El *tiempo real puede definirse diciendo que es la duración de las cosas sujetas á transformaciones sucesivas y sensibles.*

Y por duración se entiende la existencia continuada de los seres ú objetos que nos rodean.

Podemos imaginar más allá del principio de las cosas una cadena sin fin de siglos y edades, y posteriormente á la aniquilación de todo el universo, y sobreviviendo á él, *la idea de tiempo.*

Ante nuestra vista se desenvuelven en el tiempo, la vida vegetativa, la vida animal, el proceso constante de transformaciones que experimentan todas las cosas creadas. Este proteísmo incesante podemos imaginar que se efectúa en algo fijo, inmutable, uno, que no nace, ni vive, ni muere, sinó que todo nace, vive y muere en él: *el tiempo.* Pero si bien se considera éste tiempo ideal qué realidad es sin condiciones de ser ni de acción? No tiene duración puesto que todo acaba en él, y él no acaba: es uno en lo múltiple; es ilimitado; está despojado de toda fuerza y de toda actividad; es fijo, inmutable, completamente estéril, incapaz de producir nada. Esta no es realidad alguna, es una pura ilusión, es una concepción de nuestro espíritu, formada tomando como fundamento las mutaciones reales y objetivas del mundo que nos rodea.

Resulta, por tanto, que el tiempo no puede definirse *en sí mismo.* La cadena de siglos de que hablábamos antes, como siendo anterior á toda creación y posterior á la aniquilación del universo, es imaginaria.

El tiempo comenzó á existir con el mundo, y su realidad objetiva no es otra que la realidad de las mutaciones y movimientos de los cuerpos que nos rodean. El proteísmo incesante de que hablábamos antes entraña *la idea de tiempo.*

Las mutaciones de las cosas, los llamados accidentes, son y dejan de ser; el nacer, el morir, el ser y no ser, se verifican sucesivamente; esto es, con cierta anterioridad para el ser y posterioridad para el no ser. La permanencia de una cosa en la existencia, ó la existencia continuada es la *duración*, y, como hemos dicho antes, *la duración de las cosas sujetas á cambio substancial, ó á transformaciones sensibles y sucesivas de su misma naturaleza, ES EL TIEMPO (1).*

Luego la noción de tiempo se identifica, por una parte con la *existencia* de cosas ó cuerpos sujetos á mutaciones sucesivas y sensibles, y, por tanto, es objetiva. Pero la razón ó el entendimiento humano, mediante la

(1) P. Fr. Ceferino González.—*Elementos de Filosofía*, tom. II, pág. 214—1873.

abstracción, concibe también el tiempo como un todo continuo, que tiene su realidad objetiva en las mutaciones y movimientos de todas las cosas existentes en el mundo material.

Si estos cambios y movimientos sucesivos de las cosas los comparamos con un conjunto de mutaciones ó movimientos conocidos, sirviendo de unidad, podemos llegar á la noción de tiempo como medida del movimiento mismo, ó como *duración abstracta de las cosas*.

De lo consignado anteriormente se infieren las conclusiones siguientes:

1.^a—Que donde no hay sucesión ó mutaciones sucesivas de las cosas no hay *tiempo real*.

2.^a—Que lo que llamamos intervalo de un tiempo no es más que la interposición de algún ser, ó de algunos seres, con *mutaciones sucesivas*: esto es, con intervalos de duración ó permanencia en el sér.

3.^a—Que no es posible la existencia de un tiempo reducido á sí mismo, en el que hayan de sucederse los movimientos ó mutaciones de las cosas, puesto que lo que añade el tiempo á la sucesión de las mutaciones ó de los movimientos no es más que un cierto grado de abstracción.

4.^a—Que para formarnos una idea de las partes del tiempo, necesitamos emplear una medida que ha de ser precisamente un conjunto de mudanzas con cierta invariable uniformidad, tales como por ejemplo el movimiento de los cuerpos celestes, el diurno, el solar, sideral, etc., integrando este acto la idea del número, como cantidad discreta que sirve para esclarecer la continua.

Espacio.—En cuanto á la noción de *espacio* empezaremos por decir, que hay algo en lo relativo á su génesis que la enlaza íntimamente á la noción de *tiempo*. Estas ideas, ligadas á nuestras percepciones, tienen entre sí tal semejanza, que podemos repetir cuanto hemos dicho acerca del *tiempo*, y aplicarlo al *espacio*.

Debemos ante todo consignar, que la determinación de la naturaleza del espacio es uno de los problemas más oscuros y difíciles de la ciencia.

El *espacio* considerado en sí mismo, excluyendo la extensión real, se identifica con la nada.

Si los seres sujetos á nuestra observación y experiencia desapareciesen, desaparecería el *espacio real*.

El *espacio real* podemos definirle diciendo que es la extensión misma de los cuerpos que nos rodean.

Podemos imaginar los abismos de un espacio sin fin más allá de los confines del mundo material, y como anterior á todo ser creado, y posterior á su destrucción, la existencia de un espacio infinito.

Los seres que componen el universo y sus múltiples manifestaciones, los llamados cuerpos celestes con sus esplendores, podemos considerarlos sumergidos en un espacio sin límites, inmóvil, uno, especialmente compuesto de partes continuas é inseparables, en el que todo se mueva recorriendo sus diferentes partes, sin ser él movido. Pero el espacio que así concebimos es pura ilusión de la fantasía, es una mera concepción de nuestro espíritu, formada tomando como fundamento la extensión real de los cuerpos.

Vemos, pues, que el *espacio* no puede definirse *en sí mismo*.

Los negros abismos de que hablábamos antes, existiendo más allá de los confines del universo, ó con anterioridad y posterioridad á su aniquilamiento, son imaginarios.

La realidad objetiva del espacio no es otra cosa, como hemos dicho antes, que *la extensión de los cuerpos que nos rodean*.

El espacio comenzó á existir con el mundo; fué realizado en el instante mismo en que la luz fué hecha; en el momento mismo en que el substratum luminoso material difundido por todo el universo, pasó de la nada de sí mismo á la realidad física de su existencia.

Todos los seres del mundo físico, en cuanto se hallan constituidos por la llamada materia, son extensos. La extensión es una propiedad inseparable de todos los cuerpos, que consiste en hallarse éstos formados *de partes actuales, distribuidas ó colocadas unas fuera de otras*.

Esta idea de la extensión se identifica con la noción de espacio, que no viene á ser otra cosa más que *la extensión misma de los cuerpos: esto es, sus dimensiones*.

Luego la noción de espacio es por una parte objetiva, en cuanto se identifica con la existencia de los cuerpos extensos, impenetrables, divisibles, mensurables, etc., y la razón ó el entendimiento humano, mediante la abstracción, concibe además un espacio universal, continuo, que se realiza en *todos los cuerpos coexistentes en el mundo material*.

De lo consignado anteriormente se infieren las siguientes conclusiones:

- 1.^a—Que donde no hay cuerpo, no hay *espacio real*.
- 2.^a—Que lo que llamamos distancia no es más que la interposición de algún cuerpo con determinadas dimensiones.
- 3.^a—Que no es posible la existencia de un espacio vacío, puesto que lo que añade el espacio á la existencia real no es más que un cierto grado de abstracción.
- 4.^a—Que para formarnos ideas determinadas de las partes del espacio, necesitamos emplear cierta unidad de medida invariable y fija, que ha de ser precisamente la extensión ó dimensiones de algún cuerpo conocido, integrando este acto la idea del número, como cantidad discreta que sirve para esclarecer la continua.

Masa.—Fuerza viva.—Trabajo.—Energía total de un sistema de cuerpos, y su representación matemática.—
Antes de continuar el estudio de los *Principios de Química*

creemos necesario recordar algunas definiciones fundamentales de la *Mecánica*, relativas á palabras que ya hemos empleado en las páginas precedentes, y que reaparecerán con gran frecuencia en el curso de esta obra, tales como masa, fuerza viva, trabajo, etc.

Masa.—La masa puede ser *física, mecánica, química, astronómica*, etc.

La **Masa Física** se ha definido diciendo *que es la materia que un cuerpo contiene* (1).

La **Masa Mecánica** es la propiedad de los cuerpos en virtud de la cual estos adquieren por la influencia de fuerzas mecánicas una aceleración finita y determinada. Es en realidad la medida de la inercia de los cuerpos, ó el coeficiente de resistencia de éstos al movimiento y á las modificaciones que son su consecuencia, cualquiera que sea el orden á que pertenezcan.

Se dice que dos cuerpos poseen una misma masa mecánica, cuando solicitados por iguales fuerzas, adquieren en tiempos iguales aceleraciones también iguales en sus velocidades.

Representando por *M* la masa de un cuerpo, por *F* la fuerza y por *V* la velocidad que aquella le comunica, la masa *M* será la relación entre *F* (fuerza que actúa sobre el cuerpo) y la velocidad (*V*) que le imprime.

P. BRUNO IBEAS *

De donde
$$M = \frac{F}{V}$$

La **Masa Química elemental** de un cuerpo es la cantidad mínima ó más pequeña de este capaz de entrar en combinación (Pesos elementales ó átomos).

Fuerza viva.—Llámase fuerza viva de un cuerpo en movimiento animado de una velocidad *V*, el producto de la masa de este cuerpo (*M*) por el cuadrado de su velocidad ó MV^2 .

(1) Se dice que dos cuerpos tienen la misma masa física, cuando colocados á igual distancia de otro cuerpo producen sobre éste idéntica atracción. Para comparar las masas de dos cuerpos se considera la atracción producida sobre ellos en un mismo lugar de la tierra. El empleo de la balanza nos permite medir la *masa física relativa* de un cuerpo cualquiera.

Trabajo.—El trabajo (T) de una fuerza (F) es el producto de su intensidad por el camino recorrido (l) por el punto de aplicación. De donde $T = Fl$ suponiendo la fuerza constante en magnitud y dirección, y actuando paralelamente á la dirección del movimiento. Si esta es más ó menos inclinada con relación á la fuerza, el camino recorrido debe multiplicarse por la proyección de la fuerza sobre su dirección.

Existiendo una relación muy sencilla entre la fuerza que posee un cuerpo en movimiento (fuerza viva), y el trabajo que ésta puede realizar, igual á $\frac{1}{2} MV^2$, también puede representarse dicha fuerza viva, por el trabajo que puede producir: esto es, por la fórmula siguiente

$$F = \frac{1}{2} MV^2 = T.$$

Y siendo la fuerza viva de un sistema cualquiera de cuerpos igual á la suma de las que corresponden á cada uno de ellos, se demuestra que en un sistema de puntos materiales, la suma de los trabajos de las fuerzas durante un tiempo cualquiera es igual al aumento de fuerza viva de dicho sistema.

Energía total de un sistema de cuerpos.—La energía de un sistema de cuerpos que no están sometidos á la acción de ninguna fuerza exterior, es una cantidad constante y característica igual á la suma de dos cantidades: la *energía actual* ó *fuerza viva* $\sum \frac{MV^2}{2}$ susceptible de consumirse en trabajos ulteriores y la *energía virtual* ó *potencial* $\sum T$ tomada con signo contrario, y que expresa la fuerza viva ya transformada en trabajos realizados desde un cierto tiempo inicial.

Unidades físicas de uso frecuente en Química.—Equivalente mecánico del calor y equivalente térmico del trabajo: su importancia.

Las unidades empleadas frecuentemente por los Químicos son las siguientes: (1)

(1) Todo lo relativo á las unidades físicas lo extractamos de un extenso trabajo titulado: *Sistema de unidades absolutas, mecánicas, físicas, químicas y fisiológicas*

Unidad de tiempo.—La *unidad de tiempo* universalmente adoptada es el *segundo*: esto es $\frac{1}{86.400}$ de día solar medio, cuya duración se ha fijado con gran exactitud por los Astrónomos.

Unidad de masa física.—Esta *unidad es la masa de un centímetro cúbico de agua destilada al máximun de densidad*: es decir á 4° C próximamente.

Y se define también diciendo, *que es el peso de un gramo, ó sea la milésima parte del kilogramo (tipo de París) al nivel del mar y á 45° de latitud* (gramo-masa).

Unidad de fuerza.—Se ha elegido como *unidad la fuerza que actuando sobre el gramo-masa le comunica una aceleración de un centímetro por segundo*.—Recibe el nombre de *dina* y equivale próximamente á la *atracción que ejerce la tierra sobre un miligramo*.

En efecto: en París la gravedad imprime á la unidad de masa (gramo-masa) una aceleración de velocidad, que valuada es de 980'868 cm por segundo de tiempo, de modo que para reducir esta velocidad á un centímetro, es preciso emplear una fuerza 980'868 veces menor, ó lo que es lo mismo $\frac{1}{980'868} = 0g^m, 0010195$

ó un milígramo próximamente. En París por tanto, un gramo representa 980'868 *unidades absolutas de fuerza ó dinas*. Y como la gravedad (*g*) actuando sobre un gramo le imprime en un segundo de tiempo en Madrid una velocidad de 9^m,79948 ó en centímetros 979'948, resulta ser dicho valor (*g*) en Madrid igual á 979'948 *dinas*.

Unidad de trabajo.—La *unidad adoptada ó erg es el trabajo que realiza una dina á lo largo de un centímetro*, ó dicho de otro modo *el esfuerzo necesario para elevar un milígramo á la altura de un centímetro*. En la práctica se usan además las antiguas unidades *grametro y kilogrametro*.

Siendo el peso de un gramo en París equivalente á 980 *dinas* próximamente, *el trabajo consumido para elevar un gramo á un*

centímetro (grametro) contra la fuerza de gravedad es de 980 ergs.

El ergs equivale, según lo que acabamos de manifestar, á $\frac{1}{980}$

de grametro, ó más exactamente $\frac{1}{980.868}$.

En el ecuador sería igual á $\frac{1}{988.1}$ y en el polo á $\frac{1}{983.1}$.

Y comparando el erg ó unidad de trabajo de las llamadas absolutas, con la unidad usual el kilogrametro, que es igual á 1 kilogramo ó 1.000 gramos, cayendo de 1 metro ó 100 centímetros, el valor del kilogrametro expresado en ergs será:

1.000 gramos \times 100 centímetros \times por lo que vale en ergs un gramo cayendo desde un centímetro, ó sean $979.9 \text{ ergs} = 1000 \times 100 \times 979.9 = 100.000 \times 979.9 = 97.990.000 \text{ ergs}$.

De donde un erg = $\frac{1}{97.990.000}$ de kilogrametro.

Este número es aproximado, porque un gramo cayendo de un centímetro, desarrolla 979.948 ergs en vez de 979.9 que hemos empleado en el cálculo.

Unidad de energía.—Esta unidad es también el erg toda vez que la energía se mide por el trabajo que representa ó produce. Efectivamente, cuando un cuerpo cuya masa es m cae desde e centímetros, la acción de la gravedad sobre él es de gm dinas, y el trabajo realizado es el producto de estas dinas por el espacio recorrido.

Suponiendo que sean e centímetros, la expresión del trabajo será:

$$gm \times e = gme.$$

Ahora, como el trabajo es siempre la mitad de la fuerza viva MV^2 , tendremos que

$$\frac{MV^2}{2} = gme.$$

De modo que la energía de una masa m (gramos) animada de una velocidad v (centímetros) en 1° , será:

$$\frac{MV^2}{2} \text{ ergs.}$$

Así el trabajo de un kilogramo = 1.000 gramos, cayendo ó elevándose á lo largo de $1^m = 100^{\text{cm}}$. será:

$$1.000 \times 100 \times g \text{ ergs} = 97 \text{ millones } 994 \text{ mil } 800 \text{ ergs.}$$

Potencia.—Para medir el efecto útil ó *potencia de una fuerza* se ha adoptado como *unidad un erg por segundo*.

Y como según las magnitudes que se miden pueden resultar demasiado grandes ó pequeñas estas unidades, tienen sus múltiplos y submúltiplos que se designan con los prefijos del sistema métrico, miria, kilo, hecto, deca, ó deci, mili, etc. Además se han añadido el *mega* = un millón y *micro* = una millonésima.

En vez de emplear los prefijos se usan notaciones decimales ó exponenciales, considerando un número cualquiera de estas unidades como un producto de dos factores, uno de los cuales es un múltiplo de 10.

El exponente de la potencia de 10 es la característica del logaritmo decimal de dicho número. Para los números de unidades fraccionarias dicho exponente es negativo.

Así el número 830.000.000 se presenta 83×10^7 ú $8'3 \times 10^8$, y el número fraccionario 0'0000083, se representa 83×10^{-7} ú $0'83 \times 10^{-5}$

El exponente indica los lugares que es preciso correr la coma para escribir el número entero ó la fracción, corriéndola á la izquierda ó á la derecha según que sean los exponentes negativos ó positivos.

Un ejemplo: Si un kilográmetro vale en Madrid 97.994.000 ergs, ó lo que es lo mismo 98 megalergs, puede escribirse

$$97'994 \times 10^6, \text{ ó bien } 9'7994 \times 10^7$$

Y la lectura se verifica así: 97'994 ergs-seis; ó 9'7994 ergs-siete

Para terminar expondremos la relación en valores aproximados, entre las unidades de peso del sistema ordinario y las del C. G. S. que acabamos de decir.

1 tonelada es próximamente 1.000 megadinas.

1 kilogramo 1 megadina.

1 gramo 1 kilodina.

1 miligramo 1 dina.

1 atmósfera sobre 1^{cm} cuad. 1 megadina.

Unidades calorimétricas.—Para determinar la cantidad de calor que se absorbe ó desprende en los cambios de estado físico, en las llamadas combinaciones químicas, ó cuando un cuerpo recorre un intervalo termométrico cualquiera, es decir, cuando se calienta cierto número de grados (unidades termométricas), se emplea la unidad llamada *caloría*.

Por *caloría* debe entenderse la cantidad de calor gastado en elevar un grado centígrado la masa de un gramo de agua. Esta es la *pequeña* *caloría* ó el *gramo-grado* del sistema C. G. S. que equivale á $4'2 \times 10^7$ igual á 42 millones de ergs (unidades de trabajo): esto es, 42 *megalers*.

Además de ésta *caloría pequeña* suelen emplearse en los cálculos la *gran* *caloría*: es decir, la cantidad de calor necesaria para elevar un grado centígrado á un kilogramo de agua cuya energía calorífica equivale á 425,4 kilográmetros. Esta cantidad de calor utilizado en elevar un grado centígrado la masa de un kilogramo de agua, podría también empleado convenientemente, producir el ascenso de 425'4 kilogramos á la altura de un metro. Y recíprocamente, 425 kilogramos cayendo desde la altura de un metro desarrollarían el calor necesario para elevar un grado centígrado la masa de un kilogramo de agua. El número $4'2 \times 10^7$ ó 42.000.000 de ergs de la unidad calorimétrica del sistema C. G. S., y el 425'4 antedicho, generalmente usado en los cálculos, se llama *equivalente mecánico del calor* y se representa por la letra (*J*) en memoria del sabio Mister Joule. El *equivalente mecánico del calor* no es otra cosa más como vemos que el número de kilográmetros, grámeters ó ergs necesarios para engendrar una *caloría*.

Recíprocamente el *equivalente térmico del trabajo* es igual á $\frac{1}{J} = \frac{1}{425'4} = 0'00235$; es decir, que 1 Kg^{to} = 0'00235 de *caloría*.

El *equivalente calorífico* en París del *gramo centímetro* es rigurosamente.

$$\frac{1}{4'2 \times 10^7 \times 0'00101}$$

Puede definirse por lo tanto el *equivalente térmico del trabajo*

diciendo que es el número de calorías necesarias para producir una unidad de trabajo, esto es, un kilográmetro, grámetro ó ergs.

Estas unidades son de una importancia extraordinaria no sólo en Física y Química, sino también en Fisiología, como lo prueban las consideraciones siguientes:

Dos proposiciones capitales demuestra hoy la Termodinámica.

1.^a—*El origen del trabajo muscular y de ciertos movimientos de las plantas es el calor fisiológico.*

2.^a—*Todo trabajo realizado exteriormente equivale á un trabajo químico invertido.*

Hirn ha demostrado estos dos principios fisiológicos de una manera concluyente.

Desde el punto de vista de las acciones mecánicas se pueden distinguir en la superficie del globo dos clases de materia. La primera comprende los grupos de átomos que uniéndose dejan satisfechas sus poderosas afinidades, y no manifiestan ya atracciones nuevas. La segunda clase está constituida por los cuerpos cuyos átomos tienen sus afinidades no satisfechas, y que es posible satisfacerlas de una manera útil. El empleo de las máquinas industriales depende principalmente de la segunda especie de cuerpos. En último análisis tienen siempre por motores las fuerzas moleculares, y estas fuerzas no pueden producir movimiento si las moléculas no recorren un corto espacio: son pues, movimientos moleculares los que utilizan nuestras máquinas. Nosotros podemos obtener una cierta cantidad de fuerza mecánica combinando el oxígeno con el hidrógeno, pero una vez efectuada la combinación estos átomos no producen más fuerza. Si ahora examinamos los materiales de que se compone la costra del globo terrestre, encontramos que están formados, la mayor parte, de cuerpos cuyos átomos han efectuado su unión química y cuyas afinidades están satisfechas.

El granito, por ejemplo, es un cuerpo muy común que se compone de silicio, de potasio de calcio, de aluminio y de oxígeno, substancias cuyos átomos han efectuado desde há largo tiempo sus combinaciones químicas, y que son para nosotros como cuerpos muertos. La caliza está igualmente muy difundida. Se compone de carbono, oxígeno y calcio, pero también estos átomos han verificado sus combinaciones. Nosotros podríamos así recorrer todos los materiales de la corteza terrestre, y nos convenceríamos de que, si bien han podido ser sus átomos en los antiguos tiempos origen de fuerza mecánica, en la actualidad no pueden ser utilizados para este fin.

Los cuerpos de nuestra segunda categoría son poco numerosos comparados con los de la primera, así que podemos decir que éstos forman la regla general y los anteriores la excepción. Entre los más importantes debemos citar los yacimientos de hulla, materia compuesta principalmente de carbono que no ha efectuado su combinación con el oxígeno, y hacia el cual tiene una gran afinidad. Los átomos de carbono y los del oxígeno están separados por un intervalo que pueden recorrer en virtud de sus atracciones mútuas, y nosotros podemos hacer de modo que sean utilizados

estos movimientos. Pero una vez que el carbono y el oxígeno estén combinados, y que se haya formado el anhídrido carbónico, sus atracciones serán satisfechas y habrán muerto como agentes mecánicos. Nuestras maderas y nuestros bosques son origen de fuerza mecánica, porque tienen la propiedad de unirse al oxígeno del aire atmosférico, y porque el movimiento molecular producido por el hecho mismo de esta unión puede ser utilizado en mecánica. Yo añado ahora, que el poder muscular deriva del mismo origen. Cuando un hombre ó un caballo ejecutan un cierto trabajo, éste es en el fondo el trabajo molecular de los elementos de las materias alimenticias y del oxígeno del aire. Nosotros respiramos este gas vital, le hacemos llegar á una distancia suficiente del carbono é hidrógeno constituyentes de las materias alimenticias, los átomos ceden á sus mútuas atracciones y su movimiento utilizado por el maravilloso mecanismo del cuerpo del hombre y de los animales, se transforma en movimiento muscular.

Un pensamiento fundamental surge de todos estos hechos, y es que, tanto en el mundo orgánico como en el inorgánico, una fuerza no se produce más que por el gasto de otra fuerza; que ni en las plantas ni en los animales hay jamás creación de fuerza, ni de movimiento. Los árboles crecen como el hombre y los animales, y aquí tenemos un nuevo poder incansante obrando en la tierra; pero el origen de este poder es el sol. El sol separa el oxígeno y el carbono constituyentes del gas carbónico, y hace posibles nuevas combinaciones de carbono y de oxígeno. Y ya se verifican éstas en el horno de una máquina ó en el cuerpo humano, el origen de la fuerza que se produce resulta siempre el mismo.

En la formación de los vegetales el gas carbónico es la materia de donde deriva el carbono de la planta; el rayo solar es el agente que desune los átomos poniendo el oxígeno en libertad, permitiendo al carbono transformarse en fibras leñosas. Dejád los rayos del sol caer sobre la superficie de la arena, la arena se calentará y radiará finalmente tanto calor como ha recibido; dejád estos mismos rayos caer sobre un bosque, y la cantidad de calor que radiará será menor que la recibida, porque la energía de una porción de rayos solares se emplea en hacer crecer los árboles de la manera que hemos indicado.

Sin la intervención de la luz del sol la reducción del gas carbónico no puede tener lugar; y cuando ha intervenido, *se gasta una cantidad de luz exactamente equivalente al trabajo molecular efectuado*. Así se forman los árboles, y cuando las fibras leñosas de que están constituídos entran en combustión, el oxígeno se une de nuevo al carbono, y su combustión hace nacer una cantidad de calor igual á la que el sol había perdido en el bosque para hacerle vegetar.

Y el reino vegetal es el origen mediato ó inmediato de la vida animal. El animal consume el vegetal así formado; en sus arterias, la combinación de los elementos separados se rehace, y en ésta combinación se enjendra el calor. Sin los alimentos estaríamos tristemente reducidos á oxidar nuestros propios cuerpos.

Un hombre que pesa 75 kilogramos, tiene 32 de músculos; pero estos músculos al estado de sequedad no pesan más que 7 kilogramos. Esta masa de músculos sería completamente oxidada en ochenta días de trabajo ordinario. El corazón, si no recibiese ninguna alimentación, sería completamente oxidado en una semana. Determinando la cantidad de calor debida á la oxidación directa de una cantidad dada de alimentos será más grande que la desenvuelta en la máquina animal: *la diferencia ó pérdida es equivalente exacto del trabajo mecánico ejecutado por el cuerpo del animal.*

De numerosos trabajos para medir las calorías desarrolladas por la respiración humana, halló HIRN que era de 5⁴/₂ calorías por hora y por cada gramo de oxígeno consumido en estado de reposo.

En estado de movimiento era á veces 63 % menor que en el estado de reposo puesto que se transformaba en trabajo mecánico.

Helmoltz ha deducido que no bajan de 2.732 calorías las desarrolladas cada 24 horas por un hombre de peso de 82 kilogramos en las condiciones normales.

Esta enorme cantidad de calor tiene su origen en las combinaciones químicas que, como hemos manifestado, se efectúan en el organismo, teniendo cada tejido un poder termogénico especial.

En los diferentes seres de la escala zoológica se observan profundas diferencias en cuanto al número de calorías desarrolladas que corresponden á su actividad fisiológica.

Así la temperatura media de las aves=44° c.—Mamíferos de 37° á 40°.—Reptiles de 16 á 31.—Peces 14 etc.

Vemos, pues, que el cuerpo humano y el de los animales, puede considerarse como una máquina térmica sujeta á los principios y leyes generales de la termodinámica, pudiendo por consiguiente valorarse el trabajo producido y la energía consumida ó gastada.

II.

Estados físicos de los cuerpos.—Se ha reconocido mediante la experiencia, que diferentes sustancias sometidas sucesivamente á la acción invariable de una cualquiera de las diversas formas de la energía muestran cualidades muy distintas.

Si mediante un mecanismo apropiado se comprime un cilindro por ejemplo de acero, la deformación que se produzca será apenas perceptible á no emplear una presión muy grande.

Si se sustituye la substancia metálica por un trozo de caucho, y se repite la experiencia, la deformación se observará más fácilmente, disminuyendo el cuerpo de volumen en el sentido que obra la fuerza y dilatándose lateralmente.

Y por último: si pretendiésemos llevar á cabo la misma experiencia con cierta masa de agua contenida en vasija abierta, nos convenceríamos de que es imposible el experimento: el agua refluiría hacia las paredes laterales del recipiente.

Los cuerpos que presentan entre sus partes el grado necesario de cohesión para resistir á una presión longitudinal, por pequeña que sea la resistencia, teniendo volumen y forma determinadas, se denominan sólidos.

Los que no poseen todas estas propiedades se llaman *fluidos*.

Son cuerpos *sólidos*, el iodo, el azufre, el selenio, el telurio, el carbono, el boro y el silicio, todos los metales, salvo el mercurio, la mayor parte de las rocas, los cuerpos salinos en general, y todos los compuestos orgánicos de gran complejidad molecular, cualquiera que sea su función química.

Los fluidos son de dos clases: **líquidos** y **gases**.

Si vertemos en una vasija una pequeña porción de uno de estos cuerpos análogo físicamente al agua, como por ejemplo alcohol, aceite ó ácido sulfúrico, se observa que se deposita y permanece en el fondo, llenando sólo parcialmente el vaso; que se adapta á la forma de este y presenta una superficie, que le separa del aire sobrepuesto, distinguible con gran claridad en toda su extensión. *Los fluidos que presentan estos caractéres, es decir, que tienen volumen, pero no forma determinada, se denominan **líquidos**.* (1)

El agua, el bromo, el mercurio, los más importantes ácidos minerales, la mayoría, casi todos los compuestos binarios negativos, las substancias correspondientes á los términos intermedios de las series orgánicas de mediana complejidad molecular, son otros tantos cuerpos líquidos.

Si introducimos en un globo de vidrio, ú otro recipiente apropiado, un fluido análogo al aire, como por ejemplo el oxígeno, se comprueba que, por muy pequeña que sea la porción que introduzcamos, se dilatará enseguida hasta llenar completamente la vasija, adquiriendo la forma de esta, ejerciendo en todos los puntos, sobre sus paredes, una cierta presión fácilmente determinable.

*Los fluidos que poseén esta cualidad, denominada expansión, careciendo por lo tanto de forma y volumen determinados, reciben el nombre de **gases**.*

El aire, el hidrógeno, el helio, el fluor, el oxígeno, el cloro, el nitrógeno, el argón, los ácidos inorgánicos de composición más sencilla, algunos de los cuerpos correspondientes á los primeros términos de las series orgánicas son cuerpos *gaseosos*.

Si los gases contenidos en tubos ó pequeños globos de vidrio se enrarecen hasta que la presión interior no sea más que de una millonésima de atmósfera, adquieren entonces las especialísimas cualidades siguientes:

- 1.^a—La de poseer sus moléculas un rápido movimiento de traslación en línea recta, propagándose desde el polo negativo al positivo por la influencia de la electricidad como agente excitador de su energía.
- 2.^a—La de hallarse dotados de una gran actividad fosfo-orgánica, de

cuyo ejercicio resultan brillantes fenómenos luminosos al chocar sus partículas, excitadas por la corriente eléctrica, con los cuerpos que se oponen á su movimiento.—Y también la de producir sombras cuando se interponen pantallas en un punto cualquiera de su trayectoria.

3.^a—La de originar fenómenos caloríficos de gran intensidad, cuando sus moléculas convenientemente dirigidas percuten con violencia sobre los cuerpos dispuestos al efecto, pudiendo llegar la temperatura hasta el grado de fusión del platino iridiado.

4.^a—La de hallarse animadas las pequeñas masas moleculares de energía suficiente para poner en movimiento un obstáculo proporcionado, y dispuesto de modo conveniente para que puedan moverse con facilidad (Radiómetro).

5.^a—La de desviarse sus moléculas por influencia del campo magnético de la trayectoria que recorren. Y también la de repelerse, cuando son contiguas, dos corrientes de sus ténues partículas.

Estas singularísimas cualidades observadas en los gases cuando llegan á adquirir en virtud de su elasticidad el grado de dilatación ó enrarecimiento que hemos indicado, llamaron con justicia la atención de Físicos y Químicos de todos los países, entre los cuales merecen especial mención HITORFF, GINTL y PULUY, GOLDSTEIN, WIEDEMANN y HOLTZ, ALEJANDRO SERPIERI, HASSELBERG, AUGUSTO RICHI, FERRINI y POGLIAGHI, SPOTTISWODE y MOULTON, BERTIN y GARBE, y muy especialmente el Químico inglés W. CROOKES.

Del examen detenido de las conclusiones teóricas formuladas por estos sabios, resulta que no hay la conformidad de pareceres necesaria para admitir un cuarto estado de los cuerpos llamado radiante.

Los estados físicos de los cuerpos son, por tanto, *el gaseoso, el líquido y el sólido*. Todas las substancias presentan siempre uno de estos tres estados *en relación íntima con su mayor ó menor magnitud molecular y atómica*.

Pero hay algunos cuerpos, como sucede por ejemplo con el agua, que pueden ofrecérsenos en todos ellos sucesivamente haciendo variar la temperatura entre límites no muy alejados.

Vemos, pues, que aún permaneciendo invariables las substancias en su composición, no conservan siempre por necesidad intrínseca el mismo estado físico. Se admite hoy de una manera general, salvo el caso en que hay descomposición química, que podríamos determinar sucesivamente todos los estados físicos en un cuerpo cualquiera si dispusiéramos de medios bastante enérgicos.

Relacionando con la hipótesis molecular las diferencias que

observamos á los tres estados físicos citados, se vé claramente que á cada uno de ellos corresponden modificaciones internas, que se manifiestan al exterior por los cambios que experimentan en sus propiedades mecánicas y físicas.

Cuando queremos que un cuerpo sólido, opaco, duro, denso y rígido, adquiera el grado de movilidad característico del estado líquido, en cuyo cambio pierde la forma, la dureza, la rigidez y cierto grado de densidad, adquiriendo por virtud de la transformación cierta ligereza específica y gran elasticidad, es preciso gastar una cierta cantidad de energía actual que ha de transformarse, en parte á lo menos, en trabajo mecánico de separación de las moléculas del sólido por modo análogo al caso de la pulverización de un cuerpo, sólo que en el cambio de estado la desagregación es más profunda y el trabajo efectuado es también mayor.

Se comprende asimismo que estas consideraciones son también aplicables al paso del estado líquido al gaseoso, y con mucho mayor motivo al tránsito de este al radiante.

En estos cambios, al desagregarse la materia ó integrarse la energía desaparecen todas las grandes diferencias de densidad, de dureza, de elasticidad y de forma, que servían para caracterizar los sólidos primitivos, pero permanece invariable la composición química.

Todas las transformaciones en el estado físico de los cuerpos obedecen á una ley general mecánica, que es la siguiente:

En los fenómenos de orden físico se verifica siempre ó una condensación de materia con pérdida simultánea de energía, ó una integración de energía acompañada de una desagregación de la materia.

Cuando predomina la agregación de materia se observa un cambio de la homogeneidad indefinida, incoherente, á una heterogeneidad definida y coherente. Una redistribución contraria de la materia y de la energía produce el cambio opuesto.

Esta ley resulta comprobada de una manera clarísima en los cambios de estado producidos por la acción del calor.

El exámen empírico más rudimentario de los efectos de la energía calorífica sobre las sustancias en general, nos ha ense-

ñado que sustrayendo ó integrando calor (movimiento), podemos producir todos los cambios indicados en el estado físico de los cuerpos.

Y de las anteriores consideraciones se deduce, que á cada variación, por pequeña que sea, en la energía que los cuerpos poseen, debe corresponder un estado físico diferente, y, por tanto, que el número de éstos es realmente indefinido.

Los múltiples estados intermediarios de pastosidad y de fluidez porque atraviesan los cuerpos sometidos á la acción del calor, prueban lo que acabamos de manifestar.—Pero como nosotros sólo percibimos claramente las modificaciones de cierta magnitud por causa de la limitación de nuestros sentidos, de aquí el que sólo admitamos los tres estados antedichos, *sólido, líquido y gaseoso*.

Cambios del estado físico de los cuerpos.—Como hemos dicho anteriormente, un cuerpo no conserva siempre el mismo estado físico, y ciertas sustancias pueden presentársenos sucesivamente, según las condiciones en que se hallen, en los tres estados sólido, líquido y gaseoso.

Los cambios que vamos á estudiar producidos por la acción del calor, son los siguientes:

- 1.º—Del estado sólido al líquido: *fusión*.
- 2.º—Del estado líquido al sólido: *solidificación*.
- 3.º—Del estado líquido al gaseoso: *vaporización*.
- 4.º—Del estado gaseoso al líquido: *condensación ó licuefacción*.

Los cuerpos sólidos pueden también pasar al estado líquido por la acción de los *disolventes*, formando con ellos un sistema homogéneo; y asimismo algunos de los que son volátiles se transforman en vapor, ya á la temperatura ordinaria ó mediante el concurso de la energía calorífica, depositándose después al contacto de una pared fría en el estado sólido primitivo. Al hacer el estudio de las operaciones más frecuentes en los laboratorios de Química, nos ocuparemos de estos cambios denominados respectivamente *disolución y sublimación*.

Fusión.—Cuando los cuerpos sólidos se calientan, el primer efecto físico que se observa es el aumento de volumen.—Y se

puede comprobar también, que su cohesión, es decir, su resistencia á las deformaciones disminuye gradualmente, siendo el hierro un ejemplo notable de esta propiedad, que calentado se ablanda y se puede forjar fácilmente, sucediendo otro tanto con el vidrio, las resinas, las grasas, etc., cuya consistencia cambia al paso que la temperatura aumenta. Pero cuando ésta se eleva á un cierto grado el cuerpo comienza á liquidarse, hasta que por fin la transformación es total. Pues bien: *el tránsito del estado sólido al líquido por la acción del calor se denomina fusión.*

Las leyes á que este cambio se halla sometido, son las siguientes:

1.^a — *Un cuerpo sólido puro comienza siempre á fundirse á la misma temperatura, si las condiciones físicas en que se halla son idénticas. A esta temperatura constante se llama punto de fusión y es un carácter específico de los cuerpos.*

2.^a — *Durante todo el tiempo de la fusión la temperatura del cuerpo sólido permanece constante.* Y decimos que es la temperatura del sólido la que permanece invariable, porque la del líquido que procede de la fusión puede cambiar, si no se tiene cuidado de agitarle constantemente.

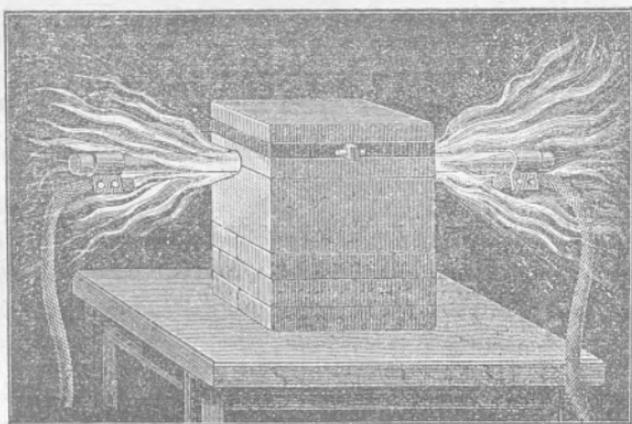
Entre los puntos de fusión de los diversos cuerpos hay grandes diferencias. Unos se funden á *temperaturas muy bajas*, como por ejemplo el hidrógeno, el gas carbónico y el mercurio sólidos; otros á *temperaturas bajas*, como el fósforo, el potasio y sodio, el galio, las ceras y las grasas; algunos como el telurio, la plata, el magnesio, el cadmio, etc., á *temperaturas medias*; y otros, por fin, exigen para fundirse *temperaturas muy altas*, como el platino, el iridio, el cromo, el molibdeno y el tungsteno, etc.

En estos últimos años el Químico francés H. MOISSAN ha conseguido fundir gran número de cuerpos *refractarios*, empleando el horno eléctrico (1). (*Fig. 1*).

A pesar de que los puntos de fusión de los diferentes cuerpos son muy variados, se ha podido observar *que en las substan-*

(1) HENRI MOISSAN.—Le Four Électrique.—1897.—Paris.

cias pertenecientes á un mismo grupo, como por ejemplo el azufre, selenio y telurio, va aumentando la temperatura de fusión al paso que el peso atómico es mayor; y lo mismo sucede con los compuestos incluidos en una misma série orgánica, cuyos puntos de fusión aumentan á medida que el peso molecular es más grande.



(Fig. 1).

Los cuerpos al fundirse adquieren generalmente mayor volumen, pero en algunos casos sucede todo lo contrario, como por ejemplo cuando se funde el hielo, el bismuto, la fundición de hierro y otras substancias.

Entre las causas influyentes sobre el punto de fusión de los cuerpos están la presencia de otras substancias y la presión. Las variaciones producidas en el punto de fusión de un cuerpo por la presencia de otros en proporciones conocidas son la base de un nuevo procedimiento para la determinación de los pesos moleculares.

La presión unas veces hace descender la temperatura de fusión, y otras la eleva. Estas variaciones están en relación íntima con los cambios de volumen que experimentan los cuerpos al fundirse.

Los que aumentan de volumen tienen un punto de fusión más elevado cuando se comprimen, como lo ha probado BUNSEN operando sobre la esperma de ballena, que se funde á 47'6 á la

presión de una atmósfera, á 49'7 si la presión es de 75 atmósferas, y á 50'9 bajo 156 atmósferas.

Y los cuerpos que *disminuyèn de volúmen al fundirse*, nos muestran un *punto de fusión más bajo cuando aumenta la presión*, como por ejemplo el hielo.

Hemos dicho al formular la segunda ley de este cambio de estado, que durante el tránsito del cuerpo sólido al líquido no cambia la temperatura, resultando que todo el calor comunicado por el foco térmico al cuerpo en fusión no ha producido efecto sensible sobre el termómetro. La cantidad de calor que desaparece bajo esta forma, y se cambia en energía mecánica para producir el cambio de estado, se llama *calor de fusión*. Por consiguiente, *la cantidad de calor necesario para transformar una cierta cantidad del sólido, al punto de fusión, en un líquido á la misma temperatura, es el calor de fusión citado*.

Cuando los Físicos admitían la substancialidad del calor, suponían que este se almacenaba en los cuerpos líquidos, y le denominaban *latente*, distinguiéndole así del calor que aplicado á un cuerpo elevaba su temperatura; pero en la actualidad sabemos, que si no es sensible al termómetro, esto es debido á que no existe en realidad al estado de calor, puesto que ha pasado al estado de trabajo mecánico para desagregar las moléculas.

El calor de fusión de los cuerpos se determina por el método calorimétrico de las mezclas. Las precauciones que es preciso tomar varían según que el cuerpo es más ó menos fusible, pero la operación es siempre la misma en el fondo, exige los mismos cuidados y requiere idénticas correcciones (1). El conocimiento del calor de fusión del hielo es

(1) Para determinar el calor de fusión del hielo se opera del siguiente modo: se introduce un peso P de hielo bien puro y á 0° en un vaso conteniendo un peso p' de agua á la temperatura t' .—El hielo se funde rápidamente y se anota la temperatura final t del agua obtenida por fusión.—Pero la cantidad de calor comunicado al hielo por el agua caliente del vaso, es $P'(t-t')$, ó lo que es lo mismo, proporcional directamente á su peso P' , y al intervalo termométrico recorrido al enfriarse desde t' á t .—Y éste calor debe ser igual al que ha servido para fundir el hielo (calor de fusión = X), y elevar el líquido resultante de 0° á t° ; es decir, á $Px + Pt$. Y despreciando ahora todas las causas de error, se tiene la ecuación

$$Px + Pt = P'(t'-t)$$

de la cual se elimina X .

muy interesante, porque simplifica todas las investigaciones calorimétricas en que se emplea este cuerpo. Basta en efecto saber que un peso (p) de hielo ha sido fundido, para deducir inmediatamente que se han producido un número de calorías igual á $p \times 79,25$.

Es sobre todo muy importante para determinar los *calóricos específicos*, que son de gran utilidad en Química. Si P es el peso del cuerpo que se introduce en el *pozo de hielo* á la temperatura T , y X su calor específico, siendo p el peso del hielo fundido cuando la temperatura del cuerpo ha bajado á 0° , tendremos la siguiente ecuación.

$$PTx = p \times 79,25$$

que expresa que el calor perdido por la substancia, es igual al ganado por el hielo al transformarse en agua á 0° .

$$\text{De donde} \quad x = \frac{p \times 79,25}{PT}$$

La determinación del punto de fusión de los cuerpos que le tienen muy alto se hace mediante los procedimientos calorimétricos. Para los restantes cuerpos podemos emplear diferentes medios consignados en todas las obras de manipulaciones de Física. *Uno de los más sencillos, aunque no muy exacto, consiste en el empleo de tubitos de vidrio delgado ensanchados por su parte media, que se llenan por aspiración de la substancia previamente fundida. Se unen varios de estos tubos mediante anillos de cauchú al depósito de un termómetro, se suspende después dentro de un vaso de vidrio, que se llena de un líquido transparente, y se calienta con una lámpara hasta que aparece fundida la substancia, en cuyo momento se hace la lectura de los grados del termómetro.* El líquido del vaso puede ser el agua, ácido sulfúrico, aceite, parafina fundida, soluciones salinas, etc., según el grado de fusibilidad de las substancias, cuya determinación debe hacerse antes para facilitar la operación. Este ensayo preliminar se practica colocando una pequeña cantidad del cuerpo sobre el depósito del termómetro mantenido horizontal-

Es necesario tener en cuenta, que el vaso donde se hace la mezcla, y el termómetro que se introduce en el líquido, han suministrado una pequeña cantidad de calor al hielo; y además hay pérdida por radiación entre el vaso y el medio ambiente. El número encontrado para el calor de fusión del hielo por *MM. La Poostaye et Desains* es 79,25: es decir, que un kilogramo de hielo á 0° absorve 79,25 calorías para pasar al estado de agua á 0° .

mente, calentándole con suavidad y leyendo los grados del termómetro cuando está ya fundido.

También puede emplearse para determinar el punto de fusión de los cuerpos el aparato ideado por R. ANSCHÜTZ y G. SCHULTZ, cuya descripción puede leerse en el excelente libro titulado *Introducción al estudio de la Química* por el DR. D. EUGENIO MASCAREÑAS y HERNÁNDEZ, profesor de Química Mineral en la Universidad de Barcelona (1).

La fusión en los laboratorios se verifica en pequeños crisoles de platino ó de porcelana que se calientan con la lámpara de BUNSEN. Cuando la cantidad de las sustancias es algo mayor se hace uso de grandes crisoles de barro, de arcilla refractaria, ó de hierro, calentándolos con hornillos de carbón de madera, ó de cok de tiro natural ó de viento forzado, á la manera de las fraguas.—Si las temperaturas han de ser mayores se usan forjas como la de SEFSTRON, la de DEVILLE y WELCH, ó los hornos de gas de FLETCHER.

La fusión puede tener por objeto combinar varias sustancias, extraer un metal ó separar un compuesto metálico de las gangas que le acompañan. Otras veces averiguar si una sustancia pierde algo de su peso por causa de su volatilidad propia, ó por desprendimiento de alguno de sus componentes. Así, por ejemplo, muchas sales cristalizadas sometidas á la acción del calor experimentan primero una fusión en su agua de cristalización (fusión acuosa), y después esta agua se elimina, la sal se vuelve anhidra, y adquieren el estado sólido, siendo necesario elevar más la temperatura para que vuelvan á fundirse (fusión ígnea).

Y por último: se emplea también para transformar unas sustancias en otras haciendo uso de ciertos reactivos, que pueden ser oxidantes, reductores, sulfurantes, disgregantes, etc.

Se llama *fusión oxidante*, si se agrega á la sustancia otra capaz de ceder oxígeno, como por ejemplo el clorato potásico,

(1) DR. D. EUGENIO MASCAREÑAS y HERNÁNDEZ.—*Introducción al estudio de la Química*, pág. 52. 1884.—Barcelona.

ó el nitro; *reductora*, si el fundente añadido es reductor como el cianuro potásico, el flujo negro, etc. substancias que disminuyen en los compuestos con que se unen la cantidad del cuerpo electro-negativo ó aumentan el positivo; *sulfurante*, si se funde con un cuerpo capaz de ceder azufre; y, por fin, cuando se funde un cuerpo insoluble por vía húmeda, con una substancia capaz de hacerle entrar en combinación soluble en el agua, la fusión se llama *disgregante*, como por ejemplo cuando se hace uso del carbonato sódico ó sodo-potásico, el bisulfato de potasio y las mezclas productoras de ácido fluorhídrico, para hacer solubles muchos cuerpos.

Solidificación.—El tránsito del estado líquido de un cuerpo al sólido mediante eliminación de calor, se llama *solidificación*.

Las leyes á que está sometido este fenómeno son las siguientes:

1.^a—*Un líquido comienza á solidificarse á la temperatura que el mismo cuerpo en el estado sólido empieza á fundirse, ó en otros términos, el punto de solidificación es el mismo que el de fusión.*

2.^a—*La temperatura permanece constante todo el tiempo que dura la congelación.*

En algunos casos particulares la solidificación de un líquido no se produce al descender la temperatura al punto de solidificación y el cuerpo permanece en estado líquido aunque el descenso sea mayor, denominándose este fenómeno *sobrefusión*. Pero en estos casos basta la menor acción, como por ejemplo el contacto con una partícula sólida del mismo cuerpo, el frotamiento con una varilla, ó la agitación, para que el líquido se solidifique.—Este fenómeno ha sido observado por primera vez por FARENHEIT, y después por GAY-LUSSAC en el agua y por GERNEZ en el azufre y el fósforo.

El estudio de los cambios de volúmen no es para nosotros, desde el punto de vista químico, de importancia alguna. Entre las causas influyentes véase *cryoscopia*.

Vaporización.—El tránsito del estado líquido de un cuerpo al de vapor se denomina *vaporización*.

Cuando la vaporización se produce lentamente en la superficie del líquido recibe el nombre particular de *evaporación* y cuando se origina en el interior de su masa, á la cual comunica un movimiento tumultuoso, se llama *ebullición*.

Los dos factores que intervienen principalmente en el fenómeno son la *temperatura* y la *presión*.

Cuando un líquido se coloca en un recipiente, sin llenarle por completo, abandona una parte de su propia substancia en forma de gas. El gas producido se llama comunmente *vapor* del líquido, y el fenómeno continúa hasta que la densidad de aquel en el recipiente haya llegado á un cierto valor, que depende exclusivamente de la temperatura.

Si de un modo cualquiera, como por ejemplo mediante el movimiento de un émbolo, se aumenta el volumen del recipiente, se formarán entonces nuevas cantidades de vapores, hasta que la densidad sea la misma que antes. Si el émbolo se introduce y se disminuye por tanto el volumen de la vasija, una parte del vapor se condensa, pero la densidad del que permanece en el recipiente es la misma que antes.

Si la vasija contiene además del vapor del líquido una cantidad cualquiera de aire ó de otro gas, que no ejerza acción química sobre aquel, se formará exactamente la misma cantidad de vapor, pero el tiempo necesario para que este pueda llegar desde un punto cualquiera del interior del recipiente á las paredes más alejadas del mismo será más grande, porque ahora el vapor tiene que difundirse á través del aire por una especie de filtración.

La teoría de CLAUSIUS acerca de la evaporación consiste en suponer que las moléculas de los líquidos están animadas de cierta velocidad media, y que al acercarse á la superficie las que se hallan dotadas de una fuerza viva suficiente, se proyectan fuera de la esfera de atracción de las demás, dejando de formar parte de aquellos para constituir el vapor.

Cuando este fenómeno se verifica en un espacio cerrado y las moléculas que se escapan de la superficie son iguales en número á las que vuelven á encontrarla y penetran en los líquidos otra vez, se dice que dicho espacio está saturado.

La presión que estos vapores ejercen contra las paredes del recipiente que los encierra se mide por la depresión que producirían en la columna de mercurio de un barómetro, denominándose *tensión máxima*, porque si se disminuye ó aumenta el volumen ó espacio en que se hallan encerrados, una parte correspondiente de vapor vuelve al estado líquido, ú otra del líquido se convierte en vapor, siendo por tanto la presión invariable.

Las leyes de la velocidad de evaporación de los líquidos en contacto de una atmósfera gaseosa en movimiento, son las siguientes:

1.^a—*A igualdad de las demás circunstancias influyentes en el fenómeno, la velocidad de la evaporación, es decir, la cantidad de líquido que se evapora por unidad de superficie durante la unidad de tiempo es proporcional á la tensión del vapor de cada uno de ellos:*

2.^a—*Si se consideran líquidos de distinta naturaleza, la velocidad de evaporación varía como el producto de la tensión del vapor por el peso molecular.*

3.^a—*La velocidad de evaporación es proporcional á la raíz cuadrada de la velocidad de la corriente gaseosa.*

4.^a—*Si se hace variar la naturaleza de los gases en movimiento estos serán tanto más aptos para auxiliar la evaporación de los cuerpos líquidos cuanto mayor sea su frotamiento interno.*

5.^a—*La cantidad del líquido evaporado por la influencia de una corriente gaseosa es sensiblemente independiente de la presión, y variable según la velocidad de la corriente.*

Las leyes de la evaporación de los líquidos rodeados de una atmósfera en calma, son las que siguen:

1.^a—*La velocidad de evaporación es independiente de la presión.*

2.^a—*La rapidez será mayor cuanto más fluido es el gas.*

3.^a—*La evaporación es proporcional á la tensión del vapor.*

Y, por último: siendo la atmósfera húmeda, una corriente saturada de vapor es todavía susceptible de separar moléculas de la superficie del mismo líquido que le ha producido (1).

(1) PIERRE DE HEÉN.—*La Chaleur*, págs. 252-265.—Liege.—1894.

Y dicho lo que antecede respecto á la *evaporación*, nos ocuparemos en el estudio de la *ebullición*, comprendida también en la llamada *vaporización* de los líquidos.

Cuando un líquido contenido en un recipiente abierto se somete á la acción del calor, y la temperatura es tal que la presión de su vapor es más grande que la hidrostática en un punto cualquiera de la masa del líquido, este comienza á vaporizarse en dicho punto, produciéndose en él una burbuja de vapor.

Este fenómeno de la formación de burbujas de vapor en el interior de un líquido se llama, como hemos dicho antes, ebullición,

Cuando se calienta agua, según el procedimiento ordinario, haciendo actuar el calor sobre el fondo del recipiente que la contiene, las capas inferiores de aquella se calientan primero, y por su dilatación se hacen más ligeras que las frías superpuestas.—Elevándose aquellas gradualmente, resulta, si la calefacción sigue, que todo el líquido contenido en el vaso llega á calentarse, aunque las capas inferiores son siempre las de temperatura más elevada. Si el calor aumenta, el aire disuelto en el agua es expulsado, y se eleva sin ruido en forma de pequeñas burbujas. Continuando la acción térmica, el líquido en contacto con el metal ó el vidrio calefactados llega á calentarse tanto, que á pesar de la presión atmosférica sobre su superficie, la adicional debida á las capas superiores de aquél, y de su cohesión, se transforma en vapor formándose gran número de burbujas adherentes al fondo del recipiente. En cuanto éstas aparecen, la evaporación se acelera á su alrededor, aumentan de volumen, y se separan por fin de la pared.—Si las capas superiores del agua, á través de las cuales se elevan, están todavía á una temperatura inferior á la de la ebullición, aquellas se condensan en la masa del líquido originando un ruido especial. El movimiento de otras nuevas burbujas agita el agua mucho más enérgicamente que la simple dilatación, y bien pronto aquella se calienta en todos sus puntos llegando á hervir.—Entonces las burbujas que se forman incesantemente tienen un movimiento ascensional mucho más rápido que antes, y se rompen en la superficie, difundiendo el vapor de agua por la atmósfera y produciéndose en la masa líquida un ruido mucho más suave que el anteriormente citado.

El vapor que se escapa de las burbujas es invisible como el aire, pero al contacto de un cuerpo frío se condensa.

La temperatura á que el agua debe ser elevada para que el fenómeno de la ebullición se produzca, depende en primer lugar de la presión, de tal suerte que si esta aumenta la temperatura de ebullición se eleva.

Pero esta temperatura ha de ser mayor que aquélla en que la presión del vapor es igual á la de la atmósfera, porque para producirse las burbujas

ha de vencerse necesariamente la presión atmosférica, la debida á la altura del agua en el vaso, y la cohesión del líquido. Los efectos de esta cohesión explican la resistencia á la separación de las burbujas y gotas de agua. Así vemos que es posible calentarla á 10° por cima de su punto de ebullición, sin que ésta se produzca; pero si entonces se arroja en el vaso una cierta cantidad de limalla metálica, que arrastra aire en sus poros, el fenómeno se determina en la superficie de separación del aire y el agua tan rápidamente que resulta una ebullición violenta equivante casi á una explosión.

Las leyes á que está sometida la ebullición, son las siguientes:

1.^a—*Siendo la presión invariable, cada cuerpo líquido puro entra en ebullición á una temperatura determinada.* Esta temperatura se llama *punto de ebullición*.

2.^a—*La tensión del vapor durante la ebullición es igual á la presión de la atmósfera superpuesta.*

3.^a—*Durante la ebullición la temperatura permanece invariable.*

El punto de ebullición á una presión dada es un carácter específico de los líquidos, variando como esta entre límites muy alejados, así que es necesario precisar siempre á qué presión corresponde dicho punto de ebullición, y cuando nada se indica se ha convenido en que ha de entenderse á la presión normal de 760 mm.

Las disoluciones de los sólidos se consideran como líquidos especiales, presentando puntos de ebullición diferentes de los disolventes empleados; y otro tanto sucede con la de los gases, si no se desprenden antes de la ebullición del líquido.

Las diferencias entre el punto de ebullición de los disolventes puros y el que tienen cuando se han disuelto en ellos otros cuerpos han servido de base á un procedimiento para la determinación de los pesos moleculares de estos últimos.

El punto de ebullición se determina fácilmente mediante un termómetro suspendido en el interior de un matraz de vidrio con doble cuello, ideado por BERTHLOT, dentro del cual se hace hervir el líquido cuyos vapores rodean al termómetro. Basta anotar la máxima temperatura que este señala durante la operación, y ella será el punto de ebullición de la substancia.

Entre otras causas que pueden hacer variar el punto de ebullición de un líquido, además de las ya citadas, están la falta de gases en diso-

lución (superficies interiores libres), la naturaleza de las vasijas, y la presión.

La cohesión del líquido y la adherencia á las paredes del vaso explican los efectos producidos por las dos primeras influencias citadas; y la ejercida por la presión, se debe á que el vapor tiene que adquirir mayor tensión cuando ha de vencer una resistencia más grande á su desprendimiento.

El volumen de los vapores es siempre mucho mayor, en las condiciones físicas ordinarias, que el del líquido correspondiente de que proceden; pero por la influencia de una fuerte presión, CAGNIARD-LATOUR ha sido el primero que ha obtenido vapor de éter con un volumen sólo doble que el que ocupaba el líquido primitivo, y un resultado análogo ha conseguido con el gas carbónico. Estos hechos, como veremos luego, son muy importantes.

Los cuerpos al convertirse espontáneamente en vapor se enfrían, cuyo fenómeno es debido á que se precisa para que este cambio de estado se verifique, cierta cantidad de energía calorífica que se transforma en trabajo mecánico interno, cantidad que reaparece de nuevo en forma de calor, cuando vuelven á pasar los cuerpos al estado líquido.

Se llama *calor de vaporización* la cantidad de energía calorífica que es necesario comunicar á 1 Kg. de agua para transformarla en vapor sin cambio de temperatura.

La determinación de esta cantidad de calor se hace por los procedimientos calorimétricos, y su magnitud se halla en relación íntima con la molecular de los cuerpos.

Y por último: no queremos terminar este breve estudio acerca de la vaporización, sin dar cuenta de la importante ley demostrada por M. PIERRE DE HEEN en su memoria acerca de la dilatación de los líquidos (1). Esta es la siguiente:

“Para los cuerpos pertenecientes á una misma serie homóloga el producto del coeficiente de dilatación por la temperatura absoluta de ebullición es constante.”

La evaporación se practica en los laboratorios, empleando vasijas anchas y poco profundas que se denominan cápsulas, las cuales pueden ser de vidrio, porcelana, plata, platino, etc.

A la evaporación espontánea no se someten más que las soluciones de cuerpos que se quiere que cristalicen de esta manera, pero generalmente se emplea el calor. Para que la operación sea rápida es preciso renovar el aire en la superficie del líquido.

Para evitar la caída de cuerpos extraños en el líquido se

(1) M. PIERRE DE HEEN.—Memoires couronnés par l'Academie royale de Belgique, t. XXXI, 1880.

recubre la cápsula con un embudo invertido, ó con un papel de filtro mantenido sobre ella con una varilla de vidrio.

La calefaccion varía según la cantidad de líquido, la naturaleza de las substancias disueltas, y las de las disolventes.

Puede hacerse á fuego desnudo ó colocando las cápsulas sobre una tela metálica, en baño de arena, de aire caliente, ó de vapor (baño de maría, de DITTMAR, etc).

La ebullición se realiza generalmente en matracs, que para ciertas investigaciones es preciso ponerlos sobre soportes en posición inclinada de 45.º próximamente, á fin de evitar pérdidas por proyección del líquido al exterior.

Cuando un líquido está durante largo tiempo en ebullición, destila y acaba por desaparecer completamente; y para evitar esto se une el matraz con un aparato de condensación como por ejemplo un serpentín rodeado de agua, de modo que los vapores caigan otra vez en el matraz gota á gota.

Licuefacción.—Estado crítico.—Temperatura presión y volúmen críticos.—El tránsito del estado gaseoso de un cuerpo al líquido se denomina licuefacción.

El estado de vapor era antes el que presentan ciertos cuerpos que siendo sólidos ó líquidos en su estado normal ú ordinario, pasan al aeriforme por la acción del calor.

Y se entendía por cuerpos gaseosos á los que en las mismas condiciones físicas ordinarias de presión y temperatura que los anteriores, se nos muestran como tales gases. Y estos se subdividían en liquidables y permanentes, según que fuera posible ó no su licuefacción.

Actualmente no se admiten estas divisiones.

Para transformar los cuerpos gaseosos (gases y vapores) en cuerpos líquidos, basta que lleguen á adquirir su *tensión máxima*, y después el menor aumento ó disminución de temperatura les hará pasar al estado líquido.

Para conseguir este resultado se emplea un *descenso de temperatura* ó un *aumento de presión*, ó los dos medios reunidos.

Ciertos gases pueden liquidarse fácilmente por un simple descenso de temperatura, bastando dirigir una corriente de dichos cuerpos á través de un tubo rodeado de una mezcla refrigerante, como sucede por ejemplo con el gas sulfuroso, el cloro, el amoníaco, el cianógeno, etc.

Sometiendo el gas carbónico á un frío de 90° bajo cero, MM. DRION y LOIR le han liquidado y solidificado á una presión de tres atmósferas.

MR. POUILLET empleando una fuerte compresión ha llegado á liquidar á la temperatura ordinaria el gas carbónico á 45 atmósferas, el protóxido de nitrógeno á 43, y el gas sulfuroso á 2'5.

El célebre Físico FARADAY introduciendo en el interior de uno de los extremos de un tubo de vidrio encorvado, de paredes resistentes, las substancias productoras de los gases, y sometiéndolas á la acción del calor ha conseguido la licuefacción de casi todos ellos sumergiendo la otra extremidad vacía en una mezcla refrigerante.—De una parte el aumento de tensión del gas producido y acumulado en el interior del tubo, y de otra el enfriamiento ocasionado por la mezcla refrigerante, daban por resultado la licuefacción.—Por este medio liquidó todos los conocidos hasta entonces, salvo el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, el óxido de carbono y el formeno, que eran los cuerpos gaseosos considerados como permanentes.

MR. NATTERER consiguió la licuefacción de grandes cantidades de protóxido de nitrógeno comprimiéndole en un espacio muy reducido; pero su aparato fué después reemplazado por otro construido por BIANCHI capaz de resistir presiones enormes.—Y por último: THILORIER dió á conocer uno nuevo, sólidamente construido, para liquidar ó congelar el gas carbónico.

A pesar del empleo de todos estos potentes mecanismos, los cinco gases que FARADAY no había podido liquidar seguían incluidos, hasta hace muy pocos años, en el grupo de los permanentes.—Y debemos advertir que NATTERER los había sometido á presiones de 3.600 atmósferas.

Se admitta, no obstante, la posibilidad de liquidar los gases permanentes empleando medios más poderosos, pero lo cierto es que todas las tentativas para conseguirlo habían sido infructuosas.

Este resultado negativo se explica actualmente por las propiedades generales de los gases en el estado crítico, que entonces era desconocido, descubierto por ANDREWS en 1871.

Liquidando en parte el anhídrido carbónico por compresión en un tubo capilar, y elevando enseguida suavemente la temperatura á 39°,9, observó dicho sabio que la superficie de separación entre el gas y líquido llegaba á desaparecer. El tubo entonces se encontraba lleno de un fluido homogéneo que difícilmente podría afirmarse si era líquido ó gaseoso, bastando un ligero descenso de temperatura, ó una disminución brusca de la presión—que también produce un enfriamiento—para que se condensase, apareciendo unas estrías movibles sobre la superficie interna del tubo de vidrio.

Observó también MR. ANDREWS que si á esta temperatura de 30°9 se aumentaba la presión hasta 400 ó 500 atmósferas, no se producía liucefacción sensible.

El estado particular de fluidez—intermedio entre el líquido y el gaseoso—en que se encuentran los cuerpos aeriformes á una cierta presión, y á una temperatura por cima de la cual no pueden ser liquidados, cualquiera que sea la magnitud de la acción mecánica que se emplee para conseguirlo, le denominó dicho sabio estado crítico. A la temperatura en que este fenómeno se produce le dió el nombre de punto crítico, y el de presión crítica á la ejercida por el gas á la temperatura crítica, siendo dicha presión suficiente para liquidarle en cuanto interviene ó se produce el menor descenso de temperatura.—Y por último: el volúmen ocupado por la substancia en estas condiciones se llama volúmen crítico.

A la temperatura y presión críticas el volúmen del gas ó vapor saturado es igual al de un mismo peso del líquido, lo cual demuestra que no hay diferencia entre el gas y el líquido en el estado crítico, ó lo que es lo mismo, *la continuidad entre los estados líquido y gaseoso.*

El Químico ruso DEMETRIO MENDELÉEFF ha dado al punto crítico el nombre de *temperatura absoluta de ebullición*, porque todos los líquidos cuando se calientan por cima de una cierta temperatura (temperatura crítica) en tubos cerrados, se convierten en gases cualquiera que sea la presión que actúe sobre ellos, cuyo fenómeno había sido observado por CAGNIARD DE LA TOUR en 1822.

Conocida esta nueva propiedad de los gases, la distinción entre ellos y los vapores desaparece, si se consideran las dos clases de cuerpos á una temperatura inferior al punto crítico.—El gas carbónico es un vapor á una temperatura más baja que la de 31°, como lo es el éter ordinario calentado á 37°.—Y asimismo los dos cuerpos sometidos respectivamente á temperaturas superiores á 31° y 190° son gases.

Ahora se comprenderá porque definió ANDREWS los vapores diciendo que son gases á toda temperatura inferior á la del punto crítico (1).

De todo lo que antecede puede inferirse fácilmente el por qué de los resultados negativos de todas las experiencias llevadas antes á cabo para liquidar los gases permanentes. De los estudios hechos acerca del punto crítico de éstos gases, resulta que en todos ellos es inferior á 100° bajo cero; y como los descensos de temperatura empleados estaban muy lejos de llegar á estas temperaturas el cambio de estado era imposible. Los gases permanentes requieren la intervención de un frío considerable y una fuerte presión.

MR. CAILLETET y R. PICTET han realizado en 1875 mediante procedimientos muy diferentes la licuefacción de los gases llamados permanentes.

PICTET operó de un modo semejante á FARADAY, produciendo el gas por calefacción de las substancias capaces de producirle (clorato potásico para el oxígeno y formiato de sódio para el hidrógeno), en una retorta fuerte de hierro, y el gas le comprimía en un tubo de cobre unido con la retorta. Este tubo le en-

(2) La definición de MR. ANDREWS es la siguiente: "*Une vapeur est un gaz á toute température au dessous du point critique*," Loco citato.

friaba con gas carbónico sólido, bajando la temperatura á 140° bajo cero evaporando este último cuerpo en el vacío. Abriendo la llave del tubo de cobre obtenía un chorro líquido que rápidamente se evaporaba.

CAILLETET comprimía el gas mediante una bomba, en un tubo capilar de vidrio provisto de un fuerte depósito, y abriendo después una llave *le hacía expansionarse, efectuando así un trabajo para el cual es preciso consumir cierta cantidad de calor, condensándose en pequeñas gotas ó en densa niebla.*

Para liquidar los gases comprimidos en tubos de vidrio es mejor enfriarlos exteriormente mediante la evaporación en el vacío del gas carbónico sólido ó del etileno líquido, descendiendo con este último cuerpo, siendo la presión de 100 mm, á 150° bajo cero. De este modo WROBLEWSKY, OLSZEWSKY y J. DEWAR de Londres han llegado á liquidar el oxígeno, el nitrógeno, y el óxido de carbono.

Y por último: para liquidar el hidrógeno se ha recurrido á la evaporación del oxígeno ó el nitrógeno líquidos, el primero de los cuales hierve á -211° á la presión de 9mm, y el segundo á -225 y presión de 4 mm.

Estado sólido amorfo y cristalino.—Cristalización.—Sistemas cristalinos.—Los cuerpos sólidos pueden ofrecérsenos cristalizados ó amorfos, según la manera de estar agrupadas sus moléculas físicas.

Los cuerpos amorfos presentan generalmente la fusión pastosa y son isótropos, en tanto que los cristalizados, aunque perfectamente homogéneos, son anisótropos.

Cristalización.—*Cuando los cuerpos, cualquiera que sea su primitivo estado, adquieren formas poliédricas erminadas por caras planas, se dice que dichas substancias han cristalizado.*

Los sólidos regulares que resultan se denominan cristales caracterizados físicamente por ser cuerpos no isótropos; y el acto de su formación, ó el tránsito del estado amorfo de las substancias al cristalizado se llama cristalización.

Cuando los cristales no se consideraban más que geométri-

camente no se atendía á otra cosa que á la forma exterior; pero hoy la manera de considerarlos es distinta. Se tiene en cuenta el valor del coeficiente que corresponde á cada propiedad física del cristal en una dirección cualquiera, á partir de un punto fijo como centro. Y el conjunto de los resultados experimentales acerca de la magnitud de dichos coeficientes, puede resumirse diciendo: *en todo cuerpo cristalizado las propiedades físicas (dureza, índice de refracción, elasticidad, dilatación, conductibilidad térmica, etc.) son variables según las direcciones alrededor de un mismo punto; pero son absolutamente idénticas para todas las direcciones paralelas. Los cristales son, por tanto, cuerpos homogéneos pero no isótropos. En cambio en el estado amorfo los cuerpos presentan las mismas propiedades en todas direcciones*

Algunos cuerpos sólidos pueden cristalizar y también cambiar de forma sin modificar su estado físico, como sucede con el anhídrido arsenioso, el fósforo, el ioduro mercúrico, el azufre prismático, etc.; pero generalmente es preciso disolverlos ó fundirlos.

Procedimientos para cristalizar los cuerpos.—Los procedimientos más generales para cristalizar los cuerpos, son los siguientes: *por fusión y sublimación (vía seca), por disolución (vía húmeda), procedimiento mixto de Ebelmen y mediante reacciones químicas.*

1.º—**Cristalización por fusión.**—Se realiza esta colocando en un crisol de barro ú en otra vasija apropiada la substancia que se va á cristalizar, y sometiéndola á la acción del calor hasta que se funde. Después se separa el crisol del fuego, se introduce en un baño de arena caliente para que el enfriamiento sea lento, y antes de que la solidificación sea completa se rompe la capa superficial, se vierte la parte líquida, y se observa operando con ciertos cuerpos, como por ejemplo el azufre y el bismuto, que el fondo y las paredes del crisol se hallan tapizados de cristales.

2.º—**Cristalización por sublimación.**—Se emplea este medio con ciertas substancias que se transforman fácilmente en vapor, y que al condensarse en una pared fría pasan al estado

cristalino.—Algunos cuerpos basta calentarlos en una cápsula, y cubrirla con un embudo de cristal ó un cono de cartón para obtenerlos cristalizados.

Los dos medios citados de *cristalización por vía seca* son menos empleados en los laboratorios que el que exponemos á continuación, utilizado constantemente para obtener las sales cristalizadas.

3.º—**Cristalización por disolución.**—Si la substancia es más soluble en caliente que en frío, se prepara una solución saturada en caliente, y se deja enfriar.—El cuerpo se deposita entonces en cristales más ó menos voluminosos, según la lentitud ó rapidez del enfriamiento (sulfatos de zinc, magnesio, etc). El líquido en que se han formado los cristales, y que rodea á estos, se llama *agua madre*.

Cuando la solubilidad de la substancia es próximamente la misma en frío que en caliente, se puede cristalizar, después de disuelta, evaporando una parte del disolvente, ya calentando la solución, ya dejando abandonado el vaso con el líquido á la evaporación espontánea, ó también colocando aquel al lado de otro vaso conteniendo ácido sulfúrico bajo una campana de vidrio.

4.º—**Procedimiento piroquímico de Ebelmen.**—Este sabio ha hecho una curiosa aplicación del procedimiento anterior para cristalizar ciertas substancias infusibles ó poco fusibles á las temperaturas de nuestros hornos, é insolubles en el agua.

Disolvía alúmina por ejemplo, en *anhidrido bórico fundido*, y después eliminaba el disolvente calentando durante largo tiempo esta disolución á *muy alta temperatura*. El anhidrido bórico se vaporizaba lentamente, y se depositaban hermosos cristales en un todo semejantes á los naturales de *corindon*.

El autor de este libro ha conseguido obtener cristalizados gran número de cuerpos insolubles, y algunos poco fusibles, empleando como disolventes *el cloruro sódico, el de calcio y el de bario fundidos*.

Disueltas las substancias en dichos vehículos á una alta temperatura, basta dejar enfriar lentamente el líquido y después de frío someter á la acción del agua el producto sólido resultante,

para que los cristales queden aislados, habiendo determinado en muchos casos la manera de agruparse los *globulitos* y los *longulitos* (elementos cristalogénicos) estudiando las formas embrionarias obtenidas en diferentes periodos de enfriamiento (1).

5.º—**Cristalización por reacción química.**—En la mayor parte de las reacciones químicas que hay producción lenta de un cuerpo sólido insoluble en el interior de una masa líquida, ó de una substancia en fusión, este aparece cristalizado.

Así se obtienen en la industria hermosos vidrios (venturinas artificiales) incrustados de tetraedros regulares de cloruro cuproso; y en nuestros laboratorios considerable número de precipitados.

BEQUEREL ha obtenido en hermosos cristales muchas substancias producidas al reaccionar dos soluciones separadas por un diafragma poroso.

Y este mismo medio químico se ha empleado para producir artificialmente muchas especies mineralógicas cristalizadas.

SAINTE-CLAIRE-DEVILLE ha cristalizado los óxidos por ejemplo, haciendo reaccionar el gas clorhídrico sobre dichos compuestos amorfos calentados en un tubo de porcelana al rojo. Se forma un cloruro que se descompone en otra región del tubo por el vapor de agua resultante de la primera reacción, dejando el óxido al estado cristalino.

Y por último: las reacciones químicas entre pequeñas cantidades de substancias disueltas con producción de cristales constituyen actualmente un procedimiento muy útil é importante de análisis físico-química.

Sistemas cristalinos.—El estudio de los cristales muestra, *que se pueden reunir desde el punto de vista de la simetría en siete grupos distintos que se llaman sistemas cristalinos.*

Todas las formas pertenecientes á un sistema podemos considerarlas derivadas de una de ellas, que recibe el nombre de primitiva mediante secciones planas (truncaduras) repetidas simétricamente, sobre los ángulos y las aristas.

(1) E. PINERÚA.—Reacciones á temperaturas altas y consideraciones cristalogénicas.—Tesis del doctorado.—Facultad de Ciencias.—Madrid.

Un sistema cristalino se compone, por tanto, de una forma primitiva y una série de derivadas.

El nombre que se dá á los sistemas es generalmente el de la forma primitiva adoptada.

Los siete grupos ó sistemas de formas cristalinas son los siguientes:

1.º—**Sistema tercuaternario ó cúbico.**—Forma primitiva: *cubo.*

Los elementos de simetría son:

Tres ejes cuaternarios (1) formando un sistema trirrectangular (rectas paralelas á las aristas dirigidas por el centro).

Cuatro ejes ternarios (diagonales del cubo).

Seis ejes binarios (rectas que unen las partes medias de las aristas opuestas).

Tres planos perpendiculares á los ejes cuaternarios.

Seis planos perpendiculares á los seis ejes binarios (planos diagonales del cubo).

2.º—**Sistema cuaternario ó cuadrático.**—Forma primitiva: *prisma recto de base cuadrada.*

Elementos de simetría.

Un eje cuaternario (recta uniendo los centros de las bases).

Cuatro ejes binarios perpendiculares al eje cuaternario (líneas uniendo los vértices y las partes medias de los lados de la sección recta del prisma pasando por el centro).

Cinco planos de simetría perpendiculares á cada uno de los ejes

3.º—**Sistema senario ó hexagonal.**—Forma primitiva: *prisma recto de base hexagonal regular.*

Elementos de simetría:

Un eje senario (recta uniendo los centros de las bases).

(1) Se dice que una recta considerada en un cristal como eje de simetría es de orden n , cuando por una rotación de $\frac{2\pi}{n}$ alrededor de esta recta, una cara cualquiera de dicho cristal se hace paralela á otra cara. --Los ejes que se consideran en cristalografía, son: *ejes binarios* ($n = 2$, rotación de 180°); *ternarios* ($n = 3$, rotación de 120°); *cuaternarios* ($n = 4$, rotación de 90°); y *senarios* ($n = 6$, rotación de 60°).

Seis ejes binarios perpendiculares al eje senario.

Siete planos de simetría perpendiculares á los ejes.

4.º—**Sistema ternario ó romboédrico.**—Forma primitiva romboedro.

Elementos de simetría:

Un eje ternario (recta uniendo los vértices de los triedros cuyas tres caras son iguales).

Tres ejes binarios perpendiculares al eje ternario haciendo entre ellos ángulos de 120º.

Tres planos de simetría perpendiculares á los tres ejes binarios.

5.º—**Sistema terbinario ú orthorrombico.**—Forma primitiva: *prisma recto de base rombale ó rectangular.*

Elementos de simetría.

Tres ejes binarios formando un sistema trirrectangular (diagonales del losange y recta uniendo los centros de las bases).

Tres planos de simetría perpendiculares á los ejes.

6.º—**Sistema binario ó clinorrombico.**—Forma primitiva: *prisma oblicuo de base rombale ó rectangular.*

Elementos de simetría:

Un eje binario.

Un plano de simetría perpendicular á este eje.

7.º—**Sistema asimétrico ó triclinico.**—Forma primitiva: *prisma oblicuo de base paralelográfica.*

Este sistema no tiene ni ejes, ni planos de simetría.

En resumen: todos los poliedros cristalinos pueden considerarse derivados de las siete formas primitivas antes indicadas, por truncaduras satisfaciendo á la ley de racionalidad de los índices, y repetidas de manera que se conserven los elementos de simetría de las formas primitivas correspondientes.

Hemiedría.—Ciertos cristales presentan formas que no pueden derivarse de una de las primitivas, sino á condición de no tener en cuenta todos los elementos de simetría.

El caso más frecuente es el de *hemiedría*, y se dice que una forma es hemiédrica, cuando sólo la mitad de los elementos semejantes están modificados, ó bien cuando todos los elementos lo están,

pero no tienen más que la mitad de las caras modificantes que exige la simetría del sistema.

Cuerpos isomorfos, isomeromorfos, hemimorfos, paramorfos, polimorfos é isopolimorfos.—Se da el nombre de cuerpos *isomorfos*, á los que teniendo composición química análoga, no igual, y la misma forma cristalina, pueden cristalizar juntos en la mezcla de sus disoluciones, originando cristales homogéneos (alumbres, carbonatos de calcio, magnésio, manganeso, hierro, (1).

Observamos frecuentemente fenómenos de isomorfismo entre un cuerpo y sus derivados, notándose una cierta regularidad en las modificaciones de algunos elementos cristalográficos, como v. gr. en las relaciones de los ejes de los cristales rómicos de la bencina, del fenol ordinario y de la resorcina, y á esta propiedad GROTH la llamó *morfofropia*.

Cuando los cuerpos *isomorfos* son *isómeros* se denominan *isomeromorfos*.

Se llaman *hemimorfos* los cuerpos cristalizados que al experimentar ciertas modificaciones en su composición, conservan algunos ángulos su valor, y otros se alteran, como sucede con algunos derivados de la naftalina, glicocola, metilamina, etc.

Son cuerpos *paramorfos* los que cristalizan en formas pertenecientes á sistemas distintos, pero que son muy próximas, como las de la hausmanita Mn_2O_3 y el hierro magnético Fe_2O_3 .

Y por último: ciertos cuerpos sin variar químicamente pueden cristalizar en muchas formas pertenecientes á sistemas diversos, según el modo de su formación, la temperatura, y otras circunstancias influyentes. A estos cuerpos se les denomina *polimorfos*, y al fenómeno *polimorfismo*.

El caso más frecuente de polimorfismo es el *dimorfismo*, esto es, la propiedad que tienen algunos cuerpos de presentarse cristalizados en dos formas de distinto sistema, pero hay también otros que pueden cristalizar en tres ó más.—Y cuando los cuerpos

(1) MITSCHERLICH ha hecho estudios muy importantes acerca del isomorfismo en relación con la composición química de los cuerpos, que los consignaremos en otro lugar de esta obra

presentan el mismo *polimorfismo*, se denominan *isopolimorfos*. El anhídrido arsenioso y el antimonioso, el fenol binitrado y el trinitrado se encuentran en este caso: son cuerpos *isodimorfos*.

La operación que estudiamos es muy importante desde el punto de vista químico. Basta en muchos casos transformar un cuerpo amorfo (1) en cristalizado, para poderle distinguir de todos los demás, no sólo por su forma sino también por su alterabilidad ó inalterabilidad en contacto del aire (eflorescencia, delicuescencia, etc).

Frecuentemente se emplea la cristalización en los laboratorios de Química como medio para purificar los cuerpos, separándolos de otros con los cuales pueden estar mezclados ó en disolución.—Y para conseguirlo fácilmente, se emplea en muchos casos el procedimiento de las *cristalizaciones fraccionadas*, que consiste en ir separando los cristales á medida que se van formando.—Las sustancias menos solubles en el disolvente empleado cristalizan primero, y las más solubles al fin.—Repetiendo varias veces estas cristalizaciones fraccionadas con los productos obtenidos, se llega á una separación total.

(1) Los cuerpos amorfos se distinguen de los cristalizados no sólo por su aspecto exterior sino también porque las superficies de fractura de los primeros son concavadas, y las de los segundos son planas. Sometidos los cristales á un choque se quiebran según ciertas direcciones correspondientes á un mínimn de cohesión, inclinadas formando ángulos determinados para cada cuerpo (planos de clivaje).

III.

Antigua clasificación de los cuerpos naturales en reinos.—Una de las clasificaciones más antiguas de los cuerpos naturales establece tres grandes grupos, denominados reinos, que son: el *mineral*, el *vegetal* y el *animal*.—Incluían los naturalistas en el primero *todos los seres inertes: esto es, desprovistos de órganos y de funciones características de vida*.—En el segundo *todos los que carecen de sensibilidad y movimientos voluntarios, si bien constan de órganos dotados ostensiblemente de gran actividad funcional*. Y en el tercero *todos los que siendo también seres organizados y vivos, no sólo sienten, sino que se mueven á impulsos de su propia voluntad*.

Substancias inorgánicas, orgánicas y organizadas.—A las substancias que constituyen la mayoría, casi todos los minerales, se les ha dado el nombre de *inorgánicas*; y las que se encuentran en los vegetales y animales, ya aisladas, ya constituyendo mezclas ó formando parte de la trama ó tejido de los órganos de estos seres, se han denominado en otros tiempos *substancias orgánicas y organizadas*. De aquí la antigua división de la Química en *inorgánica y orgánica*, como ciencias distintas por su objeto y principios fundamentales.

En la actualidad *los cuerpos denominados antes orgánicos son las combinaciones del carbono, y las inorgánicos todas las restantes substancias químicas*.

Muchos de los *compuestos orgánicos ó substancias carbonadas tienen en los seres vivientes una estructura particular formando células y tejidos*, y por esta razón se han denominado *substancias organizadas*. Las causas materiales y las condiciones físico-

químicas en que han adquirido tal organización, son hasta ahora tan ignoradas como las que producen la reunión de las moléculas en los cristales y las de los átomos en las moléculas.

La Química General con sus dos ramas inorgánica y orgánica, no trata de dilucidar estas cuestiones, ni de indagar los procesos químicos que en tales seres se realizan, normales y anormales: de este estudio se ocupa la llamada *Química Biológica*.

Definición de la Química General y su división.—

La Química General es la ciencia que estudia las propiedades características de los cuerpos; las transformaciones que estos pueden experimentar y en cuya virtud se originan otros nuevos; las circunstancias en que se realizan dichas transformaciones, las causas, el mecanismo y las leyes de su producción (1).

Esta ciencia se divide, para facilitar su estudio, en dos grandes ramas: una abarca todos los cuerpos simples y los compuestos que resultan de su unión, salvo los del carbono, y otra que comprende las numerosas substancias carbonadas.—La primera es la llamada antes *inorgánica*, y la segunda *orgánica*: son, pues, dos partes de una misma ciencia.

Se divide también la Química en *general y descriptiva ó morfológica*. La primera comprende el estudio de los conocimientos fundamentales, teóricos y prácticos de esta ciencia; y la segunda abarca el de todos los cuerpos, tanto simples como compuestos, cualquiera que sea su origen.

Y por razón de las aplicaciones que se hacen de ella á la Medicina, Farmacia, Agricultura, etc., recibe los nombres de *Química médica, farmacéutica, agrícola*, etc.

Elementos químicos.—Los diversos procedimientos empleados por los Químicos para inquirir y comprobar la compo-

(1) Iniciado actualmente el periodo histórico denominado *racional ó matemático* en la evolución progresiva de esta ciencia, y admitido el sistema dinámico-cinético atómico y molecular para la explicación de los fenómenos, la Química puede definirse diciendo, que es una rama de la mecánica que se propone hallar una fórmula matemática, mediante la cual puedan deducirse las leyes que rigen á las modificaciones en el estado dinámico y cinético interno de las masas atómicas, al pasar los cuerpos de un estado cualquiera inicial á otro final.

sición de las diferentes sustancias, tanto naturales como artificiales, inorgánicas, orgánicas ú organizadas, tienen como límite y fundamento un cierto número de cuerpos —diferiendo entre sí por sus caracteres y actividad intrínseca— denominados simples ó elementales, *que son todos los que hasta el presente no han podido descomponerse en otros diferentes, ni formarse por medio alguno sintético, ni transformarse unos en otros, constando de partes homogéneas ó semejantes al todo, por muy pequeñas que estas sean.*

Todos los cuerpos que la naturaleza nos ofrece, tanto los minerales ó piedras, como los vegetales y animales que pueblan la tierra en que vivimos, están constituidos ó por dichos cuerpos simples, ó por la unión más ó menos íntima de un número variable de ellos, sujetos en su formación y sus transformaciones á las mismas leyes físico-químicas. Vemos, por tanto, que no son cuerpos especiales distintos de los minerales, ni fuerzas diferentes las que intervienen en la formación de los compuestos carbonados que se encuentran en los seres vivos, como se ha creído durante un lapso de tiempo muy considerable. La estructura particular que adquieren ciertos cuerpos en los seres vivientes no es del dominio de la Química. Para los químicos los vegetales y los animales no son otra cosa, considerándolos desde el punto de vista exclusivamente material, *que agregados más ó menos complejos de especies químicas, como las rocas compuestas: no hay, por tanto, más que una sola ciencia química.*

Número de los elementos químicos conocidos actualmente y su representación.—El número de los cuerpos simples ó mejor dicho elementos químicos (1), conocidos hasta hoy, son, 74. Para hacer más sencilla y más cómoda la escritura química, se ha convenido en representar dichos elementos con las iniciales de sus nombres derivados del latín ó del griego. Así el hidrógeno se presenta con la letra mayúscula H, inicial de la palabra *hidrogenium*; el nitrógeno con la letra N, de *nitrogenium*, etcétera. Cuando diversos elementos tienen la misma inicial, se

(1) Creemos más aceptable la denominación de *elementos químicos* que la de *cuerpos simples*, porque con la primera no se expresa más que un hecho ó una

agrega á esta otra minúscula—vocal ó consonante—de las que forman el nombre del cuerpo, eligiendo siempre una diferente para cada elemento á fin de no confundirlos. Así, por ejemplo, los cuerpos simples talio, tántalo, telurio, terbio, titano, torio, tungsteno, se representan del modo siguiente: Tl, Ta, Te, Tb, Ti, Th, y Tu, ó W (1).

Y estos símbolos no sólo representan cualitativamente el cuerpo á que pertenecen, sino cuantitativamente: esto es, una cierta cantidad del mismo *que es la mínima ó más pequeña capaz de entrar en combinación* (peso elemental) *con otra ú otras correspondientes á diferentes elementos.*

La tabla siguiente publicada por F. W. CLARKE en 1896 (2) comprende los 74 elementos hasta ahora conocidos, con sus símbolos y pesos atómicos—de que trataremos más adelante—referidos al hidrógeno igual á 1, y al oxígeno igual á 16.

Hemos revisado cuidadosamente los números consignados en el trabajo publicado por la COMISIÓN DE LOS PESOS ATÓMICOS, teniendo en cuenta su importancia excepcional en la ciencia química.

idea de orden práctico: esto es, que los cuerpos á que se aplica no han podido descomponerse hasta ahora empleando los medios conocidos, ni producirse mediante procedimiento alguno de síntesis, siendo por lo tanto el límite actual de las operaciones analíticas, y las sustancias más sencillas que pueden emplearse para las sintéticas.

Y con la segunda denominación, que es de carácter más general, parece afirmarse que en realidad las sustancias nombradas son absolutamente indiscomponibles ó simples: cosa que no puede decirse con toda seguridad, y hasta se pone ya en duda con relación á algunas de las incluidas en el grupo de las mal llamadas *simples*.

(1) La regla citada no es siempre rigurosamente seguida. Los elementos galio y germanio tienen por símbolos Ga y Ge, y ninguno de los dos se representa por la letra G.—En muchos tratados de Química se ven como símbolos del fósforo, del boro y del fluor, los siguientes: Ph, Bo y Fl, no apareciendo elemento alguno con las iniciales P, B, F.—A nosotros nos parece más correcta la notación de los Químicos alemanes é ingleses, y como ellos daremos á los tres elementos mencionados los símbolos P, B y F, sin letra minúscula alguna por ser innecesaria.

(2) Fourth Annual Report of Committee on Atomic Weights.—Results Published in 1896 by F. W. CLARKE.—*Journal of the American Chemical Society*, XIX, N.º 5 y en *The Chemical News* vol. 75-N.º 1959-Friday, June 11 1897.—London,

CUERPOS SIMPLES, SÍMBOLOS Y PESOS ATÓMICOS

NOMBRES.	Símbolos.	PESOS ATÓMICOS		NOMBRES.	Símbolos.	PESOS ATÓMICOS	
		H=1	O=16			H=1	O=16
Aluminio...	Al	26,91	27,11	Litio	Li	6,97	7,08
Antimonio..	Sb	119,52	120,48	Magnesio...	Mg	24,10	24,28
Argon	A	?	?	Manganeso..	Mn	54,57	54,99
Arsénico....	As	74,44	75,01	Mercurio (3)	Hg	198,49	200,00
Azufre	S	31,83	32,07	Molibdeno...	Mo	95,26	95,99
Bario.....	Ba	136,89	137,43	Neodimio....	Nd	139,70	140,80
Bismuto (1)..	Bi	206,54	208,11	Nikel	Ni	58,21	58,69
Boro	B	10,86	10,95	Nitrógeno...	N	13,93	14,04
Bromo.....	Br	79,84	79,95	Oro.....	Au	195,74	197,23
Cadmio.....	Cd	111,10	111,95	Osmio	Os	189,55	190,99
Calcio.....	Ca	39,76	40,07	Oxígeno.....	O	15,58	16,00
Carbono.....	C	11,92	12,01	Paladio.....	Pd	105,56	106,36
Cerio.....	Ce	139,10	140,20	Plomo.....	Pb	205,96	206,92
Cesio.....	Cs	132,89	132,89	Plata.....	Ag	107,11	107,92
Cloro.....	Cl	35,18	35,45	Ptetino.....	Pt	193,41	194,89
Cobalto.....	Co	58,49	58,93	Potasio....	K	38,82	39,11
Colombio ó				Praseodimio.	Pr	142,50	143,60
Niobio.....	Cb y Nb	93,02	93,73	Rodio.....	Roy Rh	102,23	103,01
Cobre.....	Cu	63,12	63,60	Rubidio.....	Rb	84,78	85,43
Cromo.....	Cr	51,74	52,14	Rutenio....	Ru	100,91	101,68
Erbio.....	Er	165,06	166,32	Samario....	Sm	142,13	150,26
Estroncio...	Sr	86,95	87,61	Selenio (4)..	Se	78,42	79,02
Estaño (2) ..	Sn	118,15	119,05	Silicio.....	Si	28,18	28,40
Escandio...	Sc	43,78	44,12	Sodio.....	Na	22,88	23,05
Fluor.....	F	18,91	19,06	Talio.....	Tl	202,61	204,15
Fósforo.....	P	30,79	31,02	Tántalo....	Ta	181,45	182,84
Gadolinio ó				Teluro.....	Te	126,52	127,49
Itrio.....	Gd y Y _α	155,57	156,76	Térbio.....	Tr	158,80	160,00
Galio.....	Ga	69,88	69,91	Titano.....	Ti	47,79	48,15
Germanio...	Ge	71,93	72,48	Torio.....	Th	230,87	232,63
Glicinio ó Be-				Tulio.....	Tm	169,40	170,70
rilio.....	Gl y Be	9,01	9,08	Tungsteno...	W ó Tu	183,43	184,82
Helio.....	He	?	?	Uranio.....	U	237,77	238,59
Hidrógeno...	H	1	1,008	Vanadio.....	V	50,99	51,38
Hierro.....	Fe	55,60	56,02	Yterbio....	Yb	171,88	173,19
Indio.....	In	112,99	113,85	Ytrio.....	Y	88,95	89,02
Iodo.....	I	125,89	126,85	Zinc.....	Zn	64,91	65,41
Iridio.....	Ir	191,66	193,12	Zirconio (5)..	Zr	89,72	90,40
Lantano....	La	137,59	138,64				

F. W. CLARKE.—1897

(1) El peso atómico del bismuto es, según las últimas determinaciones, 208'5 (Berichte 31, 2761 (1898).

(2) El peso atómico del estaño es 118'5 (Lc. cit.)

(3) El íd. íd. del mercurio 200'3 (Loc. cit.)

(4) El íd. íd. del selenio 79'1 (Loc. cit.)

(5) El íd. íd. del zirconio 90'6. (Loc. cit.)

Siete de estos elementos son gaseosos (hélío, hidrógeno, fluor, cloro, oxígeno, nitrógeno y argón). dos son líquidos (bromo y mercurio) y todos los demás son sólidos.

A estos cuerpos se les ha dado el nombre de *radicales simples* por oposición al de *radicales compuestos* que tienen ciertas agrupaciones de elementos, como por ejemplo el (PO) fosforilo, (OH) oxihidriilo, (SO₂) sulfurilo, (SbO) antimonilo, etc., que funcionan como cuerpos simples, pudiendo pasar sin descomponerse por una gran série de transformaciones químicas.

Unidad y evolución de la materia.—Génesis de los elementos según William Crookes.—Entre los antiguos Filósofos, Físicos y Químicos se ha discutido mucho, y con más interés que hoy, acerca de *si la materia es única ó hay diversas clases de esta.*—La mayoría, casi todos los sistemas científicos que se han ideado para la explicación de los fenómenos naturales, parten del supuesto de *una sola clase de materia*, considerándola como lo común igual que todos los cuerpos poseen. En la actualidad se admite por gran número de Físicos y Químicos, *que los diversos cuerpos simples son grados distintos de condensación de la materia única, dotada en cada uno de ellos de cierta energía bajo forma de movimiento*; pero hasta el presente no se ha comprobado esta hipótesis: los diferentes cuerpos simples son intransformables unos en otros.

A la supuesta materia primitiva, que por su evolución ha originado los elementos conocidos, se le da el nombre de *protilo*, palabra derivada de dos griegas que significan *materia primera* y también el de *Ur-Stoff* por los filósofos alemanes, cuya significación es idéntica.

Se supone que por enfriamientos sucesivos fué convirtiéndose en los cuerpos simples hoy conocidos desde el *helio* hasta el *urano*, cuyo último cuerpo corresponde al grado máximo de enfriamiento de nuestro globo.

Según esta hipótesis los cuerpos simples más abundantes en la naturaleza corresponden á períodos más largos de enfriamiento entre ciertas temperaturas, y los más escasos á momentos de corta duración.

El problema es de tal naturaleza y magnitud, que ni ahora ni nunca debemos esperar de la inteligencia humana su resolución total y definitiva; pero en atención á la gran notoriedad que ha alcanzado la hipótesis del Químico inglés W. CROOKES vamos á resumir á título de curiosidad científica, sus ideas respecto á este asunto.

Consideramos, dice, el *Ur-Stoff* de los filósofos alemanes ó el *protilo* de nuestra hipótesis (1), como la *materia prima* de que todos los cuerpos se hallan formados.—Podemos suponer que en virtud de cierta fuerza generatriz, peculiar ó propia de esta materia, son lanzadas de tiempo en tiempo en el espacio, recorriéndole con vertiginosa rapidez en todas direcciones, un número inmenso de partículas archimicroscópicas. Y esto supuesto, es indudable que aquellas pequeñas masas dotadas de la misma velocidad é idénticos modos de movimiento, comenzarán á aglomerarse obedeciendo á esa tendencia misteriosa que reúne lo que es semejante, y en virtud de la cual los cuerpos idénticos, ó casi idénticos, se encuentran agrupados en la tierra en vez de hallarse uniformemente difundidos.

Como primer resultado de esta tendencia de las partículas del *protilo*, tendremos la formación en el espacio de puntos nodales, entre los cuales se encuentran intervalos casi vacíos. Para comprender la formación de estos nodos, y de estos intervalos, vamos á servirnos de algunos ejemplos muy sencillos.

Consideremos un cierto número de corpúsculos de igual magnitud, pero diferenciando en peso específico, mezclados con agua en un tubo dispuesto horizontalmente. Si los agitamos con cierto movimiento rítmico, veremos que los corpúsculos ligeros y los más pesados se distribuyen de una manera muy regular, así como en las playas marinas se agrupan —movidos por las olas— los guijarros que son largos en un mismo punto, y los redondos en otro distinto (2).

Y descendiendo á un grado inferior de tenuidad, consideremos las partículas libres de un gas enrarecido en el momento que las sometemos á la acción de una corriente inducida, y observaremos que saliendo instantáneamente del desorden en que se hallan, se reparten uniformemente, bajo la influencia del ritmo eléctrico, en estratificaciones espléndidas.

Y volviendo ahora á nuestros átomos últimos, el caso, aunque más complicado, es semejante. Supongamos ciertos puntos en el espacio donde se ha efectuado el primer paso hacia la diferenciación ó agrupamiento, y en el que nuestros átomos vibran con velocidades variables entre cero é infinito (3).

(1) Véase *La Genèse des Éléments* par William Crookes traduit par Gustave Richard.—1887.—París.

(2) *The Atomic Theorie of Lucretius* por G. Masson, pág. 66.—1884.—(Nota de W. Crookes).

(3) Clerk Maxwell.—ATOM.—*Enciclopedia Británica*. 9.^a ed. vol. III pág. 40.

La ley que hemos indicado para los corpúsculos agitados rítmicamente y las moléculas libres de los gases enrarecidos, subsiste para este grado transcendental de la materia. Las partículas más lentas crearán un obstáculo á las más rápidas que se encuentren ante ellas, y bien pronto aparecerán agrupaciones numerosas en diferentes puntos del espacio. Las partes de cada grupo cuya velocidad vibratoria no esté acordada con la media de la masa total, serán repelidas y se reunirán á otros grupos con los cuales estén en armonía. Y así ha debido establecerse, á través del tiempo y en relación con la temperatura del espacio, un cierto grado de estabilidad entre los átomos que llamamos nosotros *grupos elementales* del sistema actual de cuerpos simples.

En cuanto al origen de las partículas últimas, supone CROOKES que han debido empezar en el extremo límite del *protílo* ó en los confines del universo, efectuándose siempre las emigraciones hacia el interior, porque en el lenguaje dinámico un átomo no puede cambiar de lugar sino desde un punto ó posición de potencial más elevado, á otro de potencial menor.—El *átomo último* ha debido, pues, originarse allí donde el potencial es máximo, es decir, en los confines del universo ponderable; y debe terminar donde el potencial es mínimo, esto es, en el centro de las estrellas cuyas dimensiones pasan de cierto límite.

Grupos en que ha dividido Berzelius los elementos químicos.—En 1810 el Químico sueco BERZELIUS dividió los elementos químicos en *metalóides* y *metales*, fundándose en consideraciones físicas y químicas, pero especialmente en la acción descomponente de la corriente eléctrica sobre los cuerpos resultantes de su unión.

Designaba con el nombre de *metales* á todos los elementos químicos que presentan los caracteres más sensibles de la substancias denominadas metálicas desde la más remota antigüedad, tales como el oro, el cobre, la plata, etc.—Las propiedades, por tanto, que sirvieron de base para separarlos de los *metalóides*, son: *su brillo ó resplandor denominado metálico, que no le poseen en igual grado sino muy pocos metalóides; su opacidad también mayor en los metales; la sonoridad, la densidad más elevada generalmente en estos últimos; su conductibilidad para el calor y la electricidad, de que carecen en general los metalóides; y las propiedades mecánicas, ductilidad, maleabilidad, tenacidad, etc., que las poseen en el más alto grado la mayoría, casi todas las substancias metálicas.* Asignaba además á los metaloides y metales *diferente caracter eléctrico.* Si sometemos, decía, á la electrólisis un com-

puesto de un metaloide y un metal, se observa generalmente que al descomponerse el cuerpo por virtud de la corriente eléctrica, el metaloide se dirige al polo positivo y el metal al negativo: debemos, pues, considerar á los metaloides como elementos electronegativos, y á los metales como electropositivos.

Esta división de los elementos químicos realizada, como hemos dicho, por BERZELIUS, ha subsistido en la ciencia hasta ahora, á pesar de que no es posible establecer entre las dos clases de cuerpos una línea clara de separación, ni aun teniendo en cuenta la aptitud especial de los metaloides para formar oxianhidridos, y la de los metales para producir anhídridos cuando se combinan con el oxígeno, que es la propiedad química fundamental de la división.

En efecto: hay algunos metales metalóidicos (BERZELIUS), como por ejemplo el antimonio, bismuto, vanadio, tantaló, niobio estaño, titanio, zirconio, germanio, cromo, manganeso, molibdeno, tungsteno, osmio, y aún el platino, oro, iridio, rodio y rutenio, algunos de los cuales figuran como últimos términos de las familias de metaloides, que poseen la propiedad de formar compuestos ácidos cuyo carácter como sabemos corresponde á estos últimos.

El siguiente cuadro comprende los metalóides y los metales más importantes, agrupados por sus analogías químicas.

METALÓIDES

Grupo 1. ^o	{ a) HELIO.—HIDRÓGENO b) FLUOR.—CLORO.—BROMO.— IODO. }	{ (Elementos primitivos). (Cuerpos halógenos).
Grupo 2. ^o	{ OXÍGENO.—AZUFRE.—SELENIO. —TELURO. }	{ (Cuerpos anfígenos).
Grupo 3. ^o	{ a) ARGÓN.—NITRÓGENO.—FÓSFORO.— ARSÉNICO. b) BORO. }	{ (Cuerpos nitrogenoides).
Grupo 4. ^o	{ SILICIO.—CARBONO. }	{ (Cuerpos carbonoides.

METALES

Grupo 1. ^o	{ a) SODIO. b) POTASIO.—AMONIO.—RUBIDIO. CESIO. }	{ Metales alcalinos).
-----------------------	---	-----------------------

- Apéndice. } a) = LITIO.— b) = TALIO.— c) = } (Metales intermediarios).
 PLATA..... }
- Grupo 2.º } CALCIO.—ESTRONCIO.—BARIO. . } (Metales alcalinotérreos).
 Apéndice.—PLOMO.
- Grupo 3.º } GLUCINIO Ó BERILIO.—MAGNE- } (Grupo del magnesio).
 SIO —ZINC.—CADMIO..... }
- Grupo 4.º } COBRE.—MERCURIO..... } (Grupo del cobre).
- Grupo 5.º } a) BISMUTO..... } (Grupo del bismuto)
 b) VANADIO.—NIOBIO.—TANTALO. }
- Grupo 6.º } ALUMINIO.—GALIO.—INDIO.... } (Grupo del aluminio).
 Apéndice.—Metales de las tierras raras.
- Grupo 7.º } a) TITANO.—ESTAÑO..... } (Grupo del estaño).
 b) GERMÁNIO.—ZIRCÓNIO.—TORIO. }
- Grupo 8.º } a) CROMO.—MOLIBDENO.—TUNGS- } (Grupo del cromo).
 TENO..... }
 b) URANO..... }
- Grupo 9.º } a) MANGANESO..... } (Grupo del hierro).
 b) HIERRO —COBALTO.—NIKEL. }
- Grupo 10.º } a) RUTÉNIO.—RÓDIO.—PALÁDIO } (Grupo del platino).
 b) IRIDIO.—PLATINO.—OSMIO. }
 c) ORO..... }

Cuerpos compuestos.—Mezclas y combinaciones.—Los cuerpos resultantes de la unión más ó menos íntima de dos ó más elementos se llaman compuestos. Pero debemos advertir, que desde el punto de vista químico es preciso diferenciar los compuestos denominados **mezclas**, esto es, los que resultan de la simple agregación de varias especies químicas, ó de elementos en proporciones cualesquiera sin pérdida ni aumento de su energía intrínseca, y, por tanto, sin cambio en sus propiedades, de aquellos otros denominados **compuestos definidos ó especies químicas**, que son los cuerpos que se hallan constituidos invariablemente de los mismos elementos y en las mismas proporciones, experimentando al realizarse su unión cambios de magnitud variable en su energía, correlativos de modificaciones más ó menos profundas en sus caracteres. Estos últimos cuerpos, ó sean las especies químicas, después de formadas poseen un conjunto de caracteres físicos y químicos que son siempre los mismos en condiciones idénticas.

Elementóides ó metaelementos de W. Crookes.—Dice el sabio Químico inglés W. CROOKES, que existen algunas substancias, que sin ser combinaciones ni mezclas, no son tampoco elementos en el sentido propio de la palabra, puesto que pueden desdoblarse—cuando se someten á la prueba experimental—en otras algo diferentes, careciendo por tanto de la homogeneidad característica de los simples: *son, por lo tanto, elementos dudosos.*

Para estos cuerpos, como por ejemplo el *didimio*, el *itrio*, el *erbio*, el *samario*, el *cerio*, etc., extraídos de las tierras llamadas *raras*, propone W. CROOKES el nombre de *elementóides* ó *metaelementos* (1).

Nombres que reciben los compuestos según el número de elementos de que constan.—Los cuerpos compuestos reciben diferentes nombres según el número de elementos de que están formados. Si están *sólo constituidos por dos elementos*, se llaman *binarios*; *ternarios*, si contienen *tres*; *cuaternarios*, si constan de *cuatro*, etc. Un compuesto de *cloro y sodio* (sal común) es binario. El azúcar de caña que está formado de *carbón, oxígeno é hidrógeno* es ternario; y la cafeína que resulta de la unión del *carbón, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno* es cuaternario.

División en grupos de los compuestos inorgánicos y orgánicos por las funciones químicas que desempeñan.—La inmensa mayoría de los compuestos inorgánicos pueden dividirse por sus funciones más principales, en *anhidridos, ácidos, bases, sales y compuestos de función mixta*; esto es, que participan á la vez de las propiedades químicas de dos ó más funciones. Y hay cuerpos que no pueden incluirse en ninguno de los grupos anteriores, pero es muy reducido su número.

Los anhídridos de las bases y de los ácidos están caracterizados por la propiedad de engendrar bases ó ácidos, cuando se unen directa ó indirectamente con los elementos del agua.

(1) Véase *La Genèse des Elements* por WILLIAM CROOKES, traducida por GUSTAVE RICHARD-1887-París.

Se da el nombre de ácidos, á ciertos compuestos hidrogenados, cuyo hidrógeno puede ser sustituido total ó parcialmente por un metal ó radical compuesto de caracter electropositivo predominante. Los en que entra el oxígeno (oxácidos) están formados de un radical simple ó compuesto de caracter electronegativo predominante, de oxígeno ó hidrógeno. Así que pueden representarse por la fórmula general $R_x O_y H_z$ en la que R expresa el radical, y las letras x, y, z (sustituidas por cifras variables en cada caso) el número de veces que entra en el compuesto el peso elemental ó constante de combinación de los cuerpos simples á que afectan. En el caso que el radical R fuera compuesto, la letra x representa el número de veces que entra en el ácido la constante de reacción (molécula) correspondiente á dicho radical.

Cuando y es igual á cero, porque no existe el oxígeno, la fórmula se reduce á $R_x H_z$ que representa los ácidos minerales más sencillos. Claro está que los en que entra el azufre (sulfácidos) en vez del oxígeno, estarán representados por la misma fórmula general, sustituyendo el O_y por S_y ; y otro tanto habrá que hacer tratándose de los seleniácidos, telurácidos, etcétera.

Todos los elementos que constituyen los ácidos, menos el hidrógeno sustituible por los metales ó radicales compuestos positivos, forman lo que se denomina residuo halogénico. Así por ejemplo, en el compuesto ácido $SO_4 H_2$, el residuo halogénico es SO_4 y el H_2 (sustituible por los radicales positivos) es el hidrógeno metálico. En algunos ácidos sólo parte del hidrógeno que los forma es metálico, y en este caso entra en el residuo halogénico el hidrógeno que no es sustituible por los metales, como por ejemplo en el ácido fosforoso $PO_3 H_3$, que puede representarse por la fórmula $PO_3 H. H_2$ y cuyo residuo halogénico es $PO_3 H$: los otros dos átomos de hidrógeno son los únicos sustituibles por radicales positivos.

Se ha pretendido caracterizar esta función diciendo que todos los cuerpos que la poseen y son solubles, tienen sabor ácido parecido al del vinagre y enrojecen ciertas tinturas azules de los vegetales, como la del tornasol; pero estas no son propiedades

absolutamente características de esta clase de cuerpos, si bien es cierto que las presentan gran número de ácidos.

Tampoco es constante el *caracter electronegativo* en estos compuestos, pues hay ácidos como el bórico que funcionan como base en algunos casos.

Los cuerpos de la función bases son compuestos ternarios hidrogenados en los que entra siempre un radical simple ó compuesto de caracter electropositivo (metales por ejemplo), el cual puede ser sustituido por el hidrógeno básico de los ácidos.

Así por ejemplo el compuesto ternario oxihidrogenado KOH (hidrato potásico) es una base cuyo radical simple positivo ó metal K (potasio) puede ser sustituido por el hidrógeno H del ácido nítrico NO_3H , originándose el cuerpo H.OH (agua) y el compuesto NO_3K de que luego trataremos.

Las bases oxihidrogenadas se llaman también hidratos, y su fórmula general es $\text{R}^+(\text{OH})_x$ en la que R^+ representa el radical electropositivo simple ó compuesto, siendo x el número variable de oxihidrilo (OH).

Si las bases fuesen sulfohidrogenadas, en este caso el grupo (OH) oxihidrilo, estaría sustituido por el (SH) sulfhidrilo, y si fuesen selenibases ó teluribases serían el SeH y TeH los grupos unidos al radical positivo.

Los caracteres químicos de los cuerpos con función básica, son contrarios ú opuestos á los de función ácida. *Las bases tienen sabor á legía, cuando son solubles, en vez del acerbo de los ácidos; enverdecen las tinturas azules de los vegetales y devuelven el color primitivo á la de tornasol enrojecida por aquéllos.* Se les asigna también un caracter electropositivo, en contraposición al negativo de los ácidos, pero ninguna de estas propiedades es absolutamente característica de la función bases, si se exceptua la de reaccionar con los ácidos para constituir sales.

Los cuerpos de la función sales son los compuestos que podemos considerar como resultantes de la sustitución total ó parcial del hidrógeno básico de los ácidos por los metales ó radicales compuestos electropositivos; y también como cuerpos resultantes de la sustitución del oxihidrilo ó oxihidrilo de las bases (oxibases) por el residuo halogénico de los ácidos.

En la mayoría de los casos desaparecen las propiedades características de los cuerpos generadores de las sales (ácidos y bases) antes indicados, cuando este es su modo de génesis; de manera que *en el nuevo compuesto (la sal) no se percibe ni el sabor del ácido, ni el gusto á lejía de la base, y no enrojecen ni enverdecen las tinturas azules vegetales.* Su caracter eléctrico es neutro.

Y por último: los compuestos de *función compleja*, como por ejemplo las *sales-ácidos*, los *ácidos bases*, las *sales óxidos*, las *sales-hidratos*, etc., participan á la vez de los caracteres correspondientes á dos ó mas de las *funciones simples* antes enunciadas.

Los *compuestos del carbono ú orgánicos* se han dividido para su estudio en dos grandes grupos, que son: *compuestos acíclicos ó de cadena carbonada abierta, y cíclicos ó de cadena carbonada cerrada.*

Así el cuerpo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ es acíclico



es cíclico.

Y agrupando todos los que reaccionan de una manera análoga (acíclicos y cíclicos), y que tienen por tanto un conjunto de propiedades que les son comunes, se han constituido las *funciones orgánicas.*

Estas funciones son muy numerosas y se dividen en simples y complejas, pero las más importantes son las siguientes:

Hidrocarburos

Alcoholes y Fenoles

Aldchidos

Ketomas

Quinones

Ácidos

Aminas

Amidas



Hidrocarburos.—Estos compuestos no están *formados más que de carbono é hidrógeno*: son, por tanto, los más sencillos de la Química Orgánica.

La mayoría de estos compuestos se han agrupado constituyendo las siguientes *funciones hidrocarbурadas*.

1.^a—**Carburos saturados ó función de soporte.**—Son todos aquellos compuestos de carbono é hidrógeno en los que *la suma de los pesos elementales del hidrógeno contenidos en la molécula es siempre 2 veces, más 2, el número de los del carbono*. Así que su fórmula general es C_nH_{2n+2} .—Están solo caracterizados por tener *propiedades negativas*: no se modifican más que por *sustitución* de sus átomos de hidrógeno y no dan por tanto derivados de *adición* (1).

2.^a—**Carburos etilénicos (función etilénica).**—Estos carburos no saturados (C_nH_{2n}) están caracterizados *por dar productos de adición clorados, bromados, etc. y disolverse en el ácido sulfúrico concentrado, produciendo ciertos compuestos que por la influencia del agua regeneran el ácido sulfúrico y dan alcoholes*. Con el permanganato potásico se transforman en *dialcoholes* (glicoles).

3.^a—**Carburos acetilénicos (función carburada acetilénica).**—Los carburos no saturados (C_nH_{2n-2}) de esta función se dividen en *verdaderos y bisustituídos*.

Los *verdaderos sometidos á la acción del sódio desprenden hidrógeno y producen derivados sodados*.

Con el *cloruro cuproso disuelto en amoniaco* reaccionan y *originan precipitados amarillos y rojos*. Con el *nitrate de plata amoniacal* dan derivados *argénticos*, y con el *nitrate argéntico* en solución alcohólica los carburos acetilénicos *desalojan el ácido nítrico* y se producen también derivados argénticos.

(1) Si de cada uno de los hidrocarburos saturados CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , etc., sustraemos un átomo de hidrógeno, tendremos los radicales ó residuos CH_3 (metilo), C_2H_5 (etilo), C_3H_7 (propilo), C_4H_9 (butilo), C_5H_{11} (amilo), etc. Y si en cada uno de estos últimos sustituyéramos dos átomos de hidrógeno por uno de oxígeno, resultarían los antiguos *radicales oxigenados de los ácidos* CHO (formilo), C_2H_3O (acetilo), C_3H_5O (propionilo), etc., que desempeñaban en la Química Orgánica el papel de los *metalóides* de la llamada Mineral ó Inorgánica.

Los hidrocarburos acetilénicos bisustituídos no producen las reacciones antedichas. En cambio dan con el bicloruro de mercurio un precipitado blanco de composición muy compleja que se hidrolisa, regenerándose por la ebullición con el agua el cloruro mercúrico produciéndose á la vez ketonas. (Esta reacción es común á las dos clases de hidrocarburos acetilénicos).

4.^a—**Carburos alénicos ó bietilénicos** (función carburada bietilénica).—Estos cuerpos cuya fórmula es también $C_n H_{2n-2}$ son semejantes á los acetilénicos sustituidos.—No se combinan con los reactivos cuproso y argéntico, pero sí con el cloruro mercúrico. Además por hidratación producen ketonas.

Y estas son las principales funciones hidrocarburadas ACÍCLICAS.

Las que tienen por fórmulas $C_n H_{2n-4}$ y $C_n H_{2n-6}$ ect., son menos importantes. En la primera citada se hallan cuerpos como el butanodieno ó diacetileno, que producen compuestos argénticos amarillos y detonantes aun estando húmedos. Y en la segunda los isómeros del carburo cíclico benceno que se denominan hexadieno 1.5 y el 2.4 cuyos hidrocarburos se combinan con el cobre y la plata y fijan ocho átomos de bromo.

El terebenteno ó pineno (terpenos divalentes) y los llamados politerpenos, que estudian algunos autores en la primera de las citadas series $C_n H_{2n-4}$, son compuestos cíclicos.

5.^a—**Carburos bencénicos (Serie cíclica)**.—Estos cuerpos no saturados ($C_n H_{2n-6}$) están caracterizados por la propiedad que poseen de disolverse lentamente en frío, y más rápidamente en caliente, en el ácido sulfúrico monohidratado, eliminándose una molécula de agua y dando origen á derivados sulfonados resultantes de la sustitución de un átomo de hidrógeno por el grupo SO_3H , cuyos derivados funcionan como ácidos y dan sales de calcio solubles en el agua y cristalizables.—Estos son los hidrocarburos más interesantes de la serie cíclica.

Alcoholes.—Estos cuerpos son compuestos ternarios oxihidrocarbonados (O-H-C) caracterizados químicamente por la propiedad de reaccionar con los ácidos para formar los compuestos neutros denominados éteres sales con eliminación de agua. Se han dividido en alcoholes primarios, secundarios y terciarios, que

están caracterizados químicamente por las siguientes reacciones.

1.^a—Por los *productos de oxidación* mediante el ácido nítrico, con la solución acuosa de pergamato potásico al 5 por 100, etcétera, etcétera.

3.^a—Por la *velocidad y límites de eterificación*.

3.^a—Mediante *reacciones coloreadas*.

1.^a—**Por oxidación.**—*Los cuerpos con función alcohólica primaria ó alcoholes primarios dan aldehidos y ácidos conteniendo el mismo número de átomos de carbono que el alcohol de donde se derivan.*—*Los alcoholes secundarios producen ketonas con el mismo número de átomos de carbono que aquellos, y ácidos que tienen menos.*—*Y los alcoholes terciarios no dan ni ácidos ni ketonas con el mismo número de átomos de carbono que los alcoholes de donde se derivan.*

2.^a—**Velocidad y límites de eterificación (1).**

Función de los alcoholes.	Velocidad de eterificación.	Límites.
Alcoholes primarios.	44,5 á 46,7	66,6 á 67,4
„ secundarios.	16,9 á 16,5	58,7 á 63,1
„ terciarios.	0,9 á 2,2	0,8 á 6,6

3.^a—**Reacciones coloreadas.**—Se transforman los alcoholes en *derivados iodados* mediante el ioduro de fósforo, y después se introducen 0^{gm},20 á 0^{gm},30 de dicho derivado en un tubo de ensayo provisto de otro lateral de desprendimiento. *Se agregan 0^{gm},5 de nitrito argéntico y se calienta la mezcla suavemente al finalizar la reacción.* Se recogen *dos ó tres gotas* del líquido destilado (*derivado nitrado*) se le agregan *otras dos de una lejía de sosa*, después dos centímetros cúbicos de *nitrito potásico* conteniendo 0^{gm},01 de éste cuerpo, *se acidula con ClH.* y por último se

(1) Para determinar la velocidad de eterificación se calienta á 155° durante una hora, en baño de glicerina, 1 gramo ó 2 de una mezcla equimolecular del alcohol (absolutamente desprovisto de agua) y ácido acético puro contenidos en un matracito, cuyo cuello se estira y cierra á la lámpara.—Después se deja enfriar y se determina mediante el agua de barita la cantidad desaparecida del ácido.—Refiriéndola á 100 gramos de substancia, el número que resulta representa la *velocidad de eterificación*.—Para obtener el *límite* se calienta la mezcla durante ocho ó nueve días, se determina también el ácido desaparecido y refiriéndole á 100 partes se tiene el *límite de eterificación*.

alcaliniza de nuevo, En estas circunstancias los alcoholes primarios dan líquidos rojos, los secundarios producen agrgeando cloroformo una solución de color azul, y los terciarios nada. (V. Meyer).

Estos últimos alcoholes también pueden caracterizarse, después de haberlos privado absolutamente de humedad, calentándolos á 100° con sulfuro de carbono puro y bromo. En estas circunstancias los alcoholes terciarios dan ácido sulfúrico, fácil de caracterizar separándole mediante lociones con agua. Los alcoholes primarios y secundarios no producen ácido sulfúrico.

Los alcoholes terciarios calentados con barita no producen los alcoholatos correspondientes á los primarios y secundarios.

Fenoles.—Los cuerpos incluidos en la función fenólica son compuestos ternarios oxihidrocarbonados, que pueden considerarse como derivados oxihidrilados de los carburos bencénicos (cíclicos), presentando grandes analogías con los alcoholes terciarios por su velocidad (0'55) y límite de esterificación, que oscila entre 8'64 y 9'48 (Mentschukine).

Están caracterizados químicamente por la propiedad que tienen la mayoría, casi todos, de dar coloraciones variadas con una solución diluida de percloruro de hierro; por la de coagular el colodión (monofenoles de la série bencénica); la de reaccionar con el cloroformo en presencia de la potasa seca, produciendo brillantes coloraciones; y, por último, por la formación de dicroinas (materias colorantes variadisimas) mediante el ácido sulfúrico, con el 5 por 100 de nitrito potásico (LIEBERMANN), cuyas coloraciones se modifican en presencia de los ácidos orgánicos (E. PIÑERÚA). (1).

Aldehidos.—Los aldehidos son también compuestos de carbono hidrógeno y oxígeno, que pueden caracterizarse, entre otras reacciones, mediante el bisulfito sódico, con el cual producen cuerpos cristalizados con desprendimiento de calor.

También poseen la propiedad de devolver su color primitivo

(1) *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 8 de Febrero de 1897.—París —*The Chemical News* de Londres 5 de Febrero 1897.—*Pharmaceutische Centralhalle* de Dresde (Sajonia) Marzo 25.—1897.—*Gazzeta Chimica Italiana* 26 de Febrero de 1897,

á la fuchsina descolorada por el gas sulfuroso (2), reducir las sales de plata en solución amoniacal y el licor de FEHLING.

Disolviendo 1 p. de ácido diazobenzolsulfónico en 60 p. de agua, agregando lejía de sosa diluida, vertiendo después la solución del cuerpo aldehídico, continuando la adición de hidrato sódico y una pequeña cantidad de amalgama de sodio, el líquido adquiere color rojo violáceo después de 10 á 20 minutos (PEMZOLDT y FISCHER).

Ketonas.—Son compuestos análogos á los aldehidos antes citados, que se diferencian de éstos porque no tienen acción sobre la fuchsina descolorada, no reducen las sales argénticas á plata metálica, ni las de cobre á óxido, ni forman generalmente combinaciones con el bisulfito sódico. En cambio bajo la influencia del ácido nítrico, con cuyo cuerpo reaccionan violentamente, dan derivados que poseen la propiedad de originar con la potasa precipitados amarillos de sales bien cristalizadas.

Quinones.—Estos cuerpos, que constituyen una función especial de la série cíclica, son compuestos oxihidricarbonados que se derivan por oxidación de ciertos fenoles (difenoles). Hay dos clases de quinones: dikétónicas y quinones verdaderos.—Los verdaderos son amarillos, de olor especial, y se caracterizan químicamente por la propiedad que poseen de oxidar los alcoholes produciendo aldehidos, y la de transformarse en quinhidrones ó en los fenoles primitivos por fijación de hidrógeno,

Ácidos.—Los cuerpos incluidos en la función ácidos son en su mayoría oxihidricarbonados, y poseen las propiedades asignadas á los ácidos minerales, enrojando como ellos la tintura azul de tornasol, descomponiendo los carbonatos y formando sales ó éteres; cuando se sustituye su hidrógeno básico por radicales positivos minerales ú orgánicos.

Aminas.—Los cuerpos incluidos en esta función son generalmente ternarios, formados de carbono, nitrógeno é hidrógeno,

(2) Para preparar el reactivo se disuelven dos gramos de fuchsina pura en 1,000 de agua, y se hace pasar por la solución, burbuja á burbuja, gas sulfuroso hasta la descoloración. Agregando una ó dos gotas de aldehido á una pequeña porción del reactivo en un tubo de ensayo, reaparece el color rojo primitivo de la solución.

son básicos, azulean el papel de tornasol enrojecido por los ácidos, y se combinan con los cloruros de oro y de platino dando cloroauratos y cloroplatinatos.

Se dividen en *primarias, secundarias y terciarias*, que se caracterizan del modo siguiente:

1.º—Calentadas las *aminas primarias* con una pequeña cantidad de solución alcohólica de *potasa* y un poco de *cloroformo* producen las *carbilaminas correspondientes*, de *olor fuerte, repugnante, á cebolla*. Las secundarias y terciarias no presentan esta reacción.

2.º—Calentadas las *aminas secundarias* (0,2^{gm} l es suficiente) con un poco de *alcohol* y un volumen igual de *sulfuro de carbono*, y agregando después otra pequeña parte de solución acuosa de *cloruro mercúrico*, se produce un *olor picante análogo al de la esencia de mostaza (senfoles de HOFFMANN)*.

Esta reacción la producen también las *aminas primarias*, pero no las terciarias.

3.º—Si ponemos una pequeña cantidad de una *amina terciaria* en presencia del *cloruro de benzoilo* no se verificará reacción alguna, en tanto que las *primarias y secundarias* darían origen á *amidas*, generalmente bien cristalizadas.

Amidas.—Las amidas son compuestos *cuaternarios* formados de *carbono, nitrógeno, oxígeno é hidrógeno*, que están caracterizadas por ser *indiferentes*, combinándose por ejemplo con los *ácidos*, para formar compuestos muy poco estables, que por *hidrólisis* (descomposición por el agua) dan origen á *amoníaco* y á un *cuerpo de función ácida*. Con las bases desprenden *amoníaco*.

Representación abreviada de la composición elemental de los cuerpos compuestos: fórmulas prácticas ó experimentales.—Las *fórmulas químicas* de los cuerpos compuestos, ideadas por BERZELIUS, no son otra cosa más que la *representación abreviada de su composición elemental*; y están formadas por la *agrupación de los símbolos de los elementos que constituyen el compuesto á que pertenecen*. La sal común por ejemplo, que es un compuesto de cloro y sodio, se representa por la fórmula ClNa , el óxido de mercurio, que es una combinación de

mercurio y oxígeno por la fórmula HgO , el sulfuro de hierro con las letras SFe , y el ácido hipocloroso, que es una combinación de cloro, oxígeno é hidrógeno, con las iniciales agrupadas de estos cuerpos simples ClOH .

Estos símbolos químicos Cl—O—H no sólo expresan, como ya hemos dicho en otro lugar, la naturaleza de los elementos, sino también pesos determinados de los mismos. Así H no sólo representa el hidrógeno, sino una unidad ponderal de este cuerpo; Cl no sólo indica el elemento cloro, sino también 35'45 unidades ponderales de dicho cuerpo simple; y O no sólo representa el oxígeno, sino 15'88 partes del mismo. Estos números son, como veremos más adelante, los pesos relativos de los átomos de que están formados los elementos, y se han llamado también pesos elementales y constantes de combinación.

Y como los símbolos de los elementos, las fórmulas de los compuestos representan también una cierta cantidad de los mismos llamada molécula y constante de reacción. Así H_2O representa un cuerpo compuesto (el agua) que está constituido de dos veces el peso elemental del hidrógeno que es 1, y una sola vez el del oxígeno igual á 15'88. De modo que en 17'88 partes de agua (suma de los pesos elementales que entran en el compuesto) hay 15'88 partes de oxígeno y 2 partes de hidrógeno. Y haciendo estos números concretos de la unidad gramo, diremos que en 17 gramos y 88 centigramos de agua, hay 2 gramos de hidrógeno y 15 gramos y 88 centigramos de oxígeno. Esta cantidad en gramos de agua se llama molécula-gramo, y ocupa un espacio cuando se reduce á vapor, igual al de 2 gramos de hidrógeno (molécula-gramo que sirve de unidad) en idénticas condiciones físicas.

La fórmula CS_2 correspondiente al cuerpo denominado en Química bisulfuro de carbono, no sólo nos dice que está constituido por los elementos carbono y azufre, sino también que por cada 11'92 partes en peso del primer cuerpo (peso elemental del carbono = 11'92) entran en su composición $2 \times 31'83 = 63,66$ partes del segundo (peso elemental del azufre igual á 31'83). El número que resulta sumando los pesos elementales de los cuerpos

que constituyen el compuesto, según su fórmula, y que es para el sulfuro de carbono $11'92+63'66=75'58$ se llama la *constante de reacción ó peso molecular del cuerpo*, como hemos dicho antes al hablar del agua.—La última denominación ha sido introducida en la ciencia con la hipótesis denominada atómica, de que trataremos más adelante. La primera se le asigna porque las cantidades de los cuerpos compuestos que entran en las reacciones químicas, ó están representadas por dichos números, ó les son proporcionales.

El *formeno* ó gas de los pantanos, que es un hidrocarburo saturado, tiene por fórmula CH_4 , la cual nos enseña que está formado de una vez el peso elemental (un átomo) del carbono $=11'92$ y cuatro veces el del hidrógeno igual á 4 ($H=1$). Y la suma de estos pesos resulta ser igual á $15'92$ que es la cantidad mínima ó más pequeña capaz de entrar en reacción (constante de reacción) ó peso molecular del cuerpo.

Como vemos, los exponentes que figuran en las fórmulas empleadas en Química, y que se escriben á la derecha y al lado de los símbolos, ya en la parte superior, ya en la inferior de estos, representan el número de veces que entra el peso elemental de cada cuerpo simple á formar el compuesto.

Así, por ejemplo, en el ácido acético ó etánico, cuya fórmula es $C_2H_4O_2$, los exponentes 2, 4 y 2 nos indican que en el compuesto entran 2 átomos de carbono, ó dos veces el peso elemental de este cuerpo, 4 de hidrógeno, y 2 de oxígeno.

La suma de todos estos pesos elementales es igual á $2 \times 11'92 + 4 \times 1 + 2 \times 15'88 = 59'60$. Y esta cantidad en gramos del compuesto ocupa ó debe ocupar, cuando se reduce á vapor, un espacio igual al de 2 gramos de hidrógeno en iguales condiciones físicas.

Idénticas consideraciones pueden hacerse respecto á las fórmulas de todos los compuestos, tanto inorgánicos como orgánicos.

El modo de determinar estas fórmulas llamadas *prácticas, experimentales y empíricas* lo diremos más adelante. Y estudiaremos también las llamadas *racionales, que indican la estructura*

molecular de los cuerpos, de conformidad con la hipótesis científica que se adopte acerca de la composición de los mismos.

Reacciones y ecuaciones químicas.—Se da el nombre de *reacción química á toda acción entre los cuerpos de la que resulta otro diferente.*

Cuando reaccionan dos ó más cuerpos simples ó compuestos y resulta otro más complejo, se dice que se ha producido una combinación.

Si en las reacciones *resulta libre algún cuerpo más sencillo que aquel de que procede*, este cambio se denomina *descomposición.*

Al reaccionar varios cuerpos, puede suceder que uno de estos reemplaza á otro en el compuesto de que antes formaba parte, y entonces se dice que se ha producido una sustitución.

También puede verificarse un cambio recíproco entre los elementos ó entre los radicales compuestos de que podemos considerar formados los cuerpos reaccionantes y entonces la reacción recibe el nombre de doble descomposición.

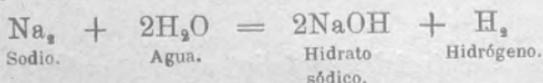
Y por último: *un mismo cuerpo simple ó compuesto puede adquirir, por virtud de ciertas reacciones, nuevas propiedades físicas y químicas, y en este caso se dice que se ha verificado un cambio alotrópico si la substancia es simple, ó una transformación isomérica si es compuesto.*

Hay otras reacciones que reciben diferentes nombres por causa del mecanismo de su producción (las transformaciones *tautoméricas* por ejemplo), pero cualquiera que sea su número podemos referirlas todas á las *combinaciones, descomposiciones, transformaciones alotrópicas é isoméricas*, que como ya hemos dicho en otro lugar, constituyen los fenómenos llamados *químicos.*

Se ha dado el nombre impropio de *ecuaciones químicas*, á las *igualdades que se emplean en esta ciencia para representar los cuerpos reaccionantes antes y después de su transformación.* En el *primer miembro se escriben los símbolos ó fórmulas de los cuerpos simples ó compuestos que intervienen en la reacción, y en el segundo se expresan los cuerpos resultantes.*—En este segundo miembro han de aparecer los mismos elementos y en igual cantidad, sin

otra diferencia que su agrupación distinta. Si hubiese más elementos ó mayor cantidad de ellos, no se cumpliría el *principio de la conservación de la materia*, que como sabemos es fundamental en esta ciencia.

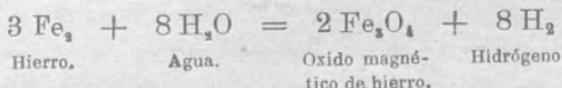
Así por ejemplo la igualdad:



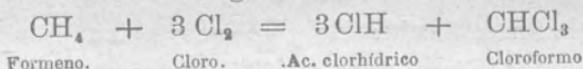
expresa que una molécula de sodio, ó una vez la constante de reacción de este cuerpo, más una molécula ó una vez la constante de reacción del agua, reaccionando entre sí, producen una molécula de hidrato sódico y otra de hidrógeno (1).

Si los símbolos ó las fórmulas de los cuerpos estuviesen precedidos de números denominados *coeficientes*, éstos *indicarían las veces que entra el peso elemental del cuerpo simple ó la constante de reacción del compuesto, en la transformación indicada.*

Así en la siguiente igualdad:



se ve que tres moléculas de hierro y ocho de agua reaccionan entre sí, para formar dos moléculas de óxido magnético de hierro y ocho moléculas de hidrógeno.



observamos que reaccionando una molécula de formeno (compuesto orgánico) con tres de cloro, se han producido tres moléculas de ácido clorhídrico y una de cloroformo.

Los elementos del segundo miembro, como se ve en las anteriores igualdades, son los mismos que los del primero, é igual su cantidad, pero se hallan agrupados de diferente modo.

Materiales inorgánicos, orgánicos y organizados.—

Los *materiales inorgánicos, orgánicos ú organizados son mezclas ó agregados de especies químicas naturales ó artificiales, como por*

(1) Decimos que en la igualdad química anterior Na_2 representa una molécula, porque en los cuerpos simples la cantidad mínima de reacción ó *molécula* consta casi siempre de *dos átomos*.

ejemplo las rocas compuestas, las tierras, la mayor parte de los minerales que la naturaleza nos ofrece, y ciertos productos metalúrgicos (escorias, matas, etc.), entre los inorgánicos; y las grasas, la leche, la sangre, los tejidos vegetales y animales, la bilis, la miel, el vinagre, etcétera, entre los orgánicos y organizados.

Cuando los materiales orgánicos son naturales, las especies químicas que los constituyen se denominan principios inmediatos.

Análisis química en general.—*Esta es una parte fundamental de la Química que se ocupa de investigar la composición de los cuerpos naturales ó artificiales cualquiera que sea su estado, origen, estructura y grado de complejidad. Se divide en inmediata y elemental según que tengan por objeto separar los principios inmediatos ó especies químicas de una mezcla (inmediata), ó bien se proponga averiguar los elementos que constituyen un compuesto cualquiera (elemental).—Y tanto una como otra puede ser cualitativa, cuando sólo determinan cuáles son los componentes del cuerpo, y cuantitativa cuando averigua la proporción en que entran en la substancia analizada.*

Y por fin: la análisis puede ser intermedia cuando se propone averiguar la série progresiva de descomposiciones que preceden á la final de un cuerpo en sus elementos.

Los conocimientos científicos en que se funda el Análisis Químico son todos los referentes á las propiedades particulares de los cuerpos y sus transformaciones. Y al paso que estos estudios avanzan y se hacen más profundos y completos, la análisis multiplica y perfecciona sus procedimientos.

La série ordenada de operaciones que es necesario realizar para adquirir el conocimiento de la composición de las diferentes substancias constituye la análisis química práctica.

Los conocimientos acerca de las transformaciones que experimentan los cuerpos al efectuar su análisis, los referentes al mecanismo de la producción de dichos cambios, y el de las leyes á que están sujetos, constituyen la análisis química teórica, que sirve de guía luminoso en la resolución de todos los problemas.

IV.

Operaciones frecuentes en los laboratorios de Química y utensilios.—Las operaciones que se realizan frecuentemente en los laboratorios de Química, y la descripción de los utensilios de uso común ú ordinario, es asunto más propio de un MANUAL PRÁCTICO DE LABORATORIO que de una obra de QUÍMICA GENERAL; y por este motivo, y porque creemos que su aprendizaje debe hacerse principalmente en los laboratorios, no daremos gran extensión á esta parte de nuestro libro.

Sólo al estudiar la *disolución* nos detendremos algo más por causa de su gran importancia actual.

En lo que respecta á las restantes operaciones, no haremos otra cosa que exponer sus fundamentos, enunciar algunas reglas para su ejecución, é indicar sus principales aplicaciones.

Separación mecánica de los diferentes componentes de un material inorgánico ú orgánico.—Frecuentemente *las substancias sometidas á examen químico son una mezcla* más ó menos íntima, ó un agrégado sólido *de varios cuerpos que es preciso separar*, para lo cual podemos emplear diferentes medios.

A veces basta concusar el material percutiéndole cuidadosamente con un martillo, de modo que no haya pérdida de substancia, para lo cual conviene envolverle en un trozo de papel tela, *aislando después los compuestos mezclados, bien con unas pinzas*, auxiliando la vista si fuese necesario con una lente, ó va-

liéndose de una barra imanada, si alguno de los cuerpos es magnético.

Así, por ejemplo, se separa el óxido de hierro magnético de sus gangas, y laminitas ó partículas de hierro, cobalto y níquel diseminadas en los aereolitos, escorias, etc.

En algunos casos es suficiente raspar con un instrumento cortante, con un rallo ó una brocha metálica, la superficie de ciertos cuerpos ó materiales inorgánicos ú orgánicos, sobre los cuales están adheridas, formando capa delgada, otras substancias que deseamos estudiar.

Pero si estos medios no dan resultado satisfactorio, puede adoptarse el procedimiento de SONSTADT, que está fundado en el empleo de líquidos de densidad conocida, sobre los cuales se proyecta el material pulverizado, separándose los componentes más densos, que se van al fondo de la vasija en que se opera, de los más ligeros flotantes en la superficie del líquido.

Con una solución, por ejemplo, de ioduro potásico saturada de ioduro mercúrico, se puede separar los cuerpos cuya densidad sea superior á 3'5 de los que la tienen inferior á dicho número.

La separación mecánica de cada uno de los órganos ó partes de un animal ó de un vegetal, sobre los cuales se quiere operar, se efectúa por medio de instrumentos cortantes formados de una substancia que no ejerza acción sobre los principios vegetales ó animales, como sucedería, por ejemplo, si se separasen con instrumentos de hierro las cortezas, frutos ó leños, conteniendo tanino.

Si quisiéramos separar las partes sólidas de las líquidas coexistentes en un material orgonizado, se efectúa la llamada expresión poniendo la substancia cortada en pequeños trozos ó pistada (reducida á pasta blanda), en un pedazo de lienzo cuadrado, aproximando después paralelamente sus dos extremos opuestos, arrollándolos el uno sobre el otro con el fin de que ofrezcan suficiente resistencia al esfuerzo de la presión, cerrando las dos extremidades que han quedado abiertas y torciéndolas en sentido contrario.

Cuando por este medio no se consigue la separación de las partes líquidas se recurre á las *prensas*.

Y por último: si quisiéramos *separar las partes parenquimatosas y blandas, de las fibrosas y vasculares de los vegetales, se consigue estrujando* con una espátula ensanchada, que se llama *pulpero*, el material colocado sobre un tamiz, generalmente de cerda ó también tela metálica, en el caso de que esta no sea atacada por las substancias sobre que se opera.

Las partes blandas, divididas, que pasan al través del tamiz constituyen la *pulpa*; y la operación se llama *pulpación*.

Pulverización.—*Esta operación tiene por objeto reducir á partes más ó menos finas los cuerpos sólidos y secos.*

Con frecuencia se emplea para obtener una mezcla homogénea, de tal suerte que una parte cualquiera del cuerpo ó material sobre que se actúa, tenga la misma composición que el todo.—Y siempre resulta además, que destruida la cohesión molecular de la substancia ó substancias, sin alterar su composición se favorece la acción ulterior de los reactivos químicos.

La operación se ejecuta en los laboratorios empleando los morteros, que pueden ser de hierro, latón, bronce, porcelana, vidrio, ágata, etc.

La elección de mortero depende de la substancia que se ha de pulverizar, de su dureza, de su naturaleza, y del fin que nos proponemos conseguir. Si, por ejemplo, queremos investigar en un vidrio la presencia de cantidades mínimas de hierro, no emplearemos un mortero de este metal.

Los morteros de ágata sólo sirven para pequeñas cantidades de substancias muy duras.

Y cuando son difíciles de pulverizar en los morteros ordinarios se puede emplear el de ABICH, que es todo de acero, y está formado de un disco que lleva en el centro una escavación lenticular, sobre la cual se levanta un cilindro hueco dentro del cual penetra á frotamiento suave otro macizo, que es el pistilo.—En el cilindro hueco se introducen las substancias que se han de pulverizar, cuya operación se realiza percutiendo con un martillo sobre dicho cilindro macizo ó pilón.

Para facilitar la pulverización de las sustancias minerales muy duras é inalterables al fuego, se calientan estas al rojo y se sumergen inmediatamente en el agua fría, para que por su rápida y desigual dilatación y contracción se fragmenten y se hagan frágiles.

Ciertos metales como el estaño y el plomo se les vierte fundidos en un mortero de hierro y se les pulveriza agitándolos rápidamente hasta el enfriamiento.—Otros se granulan fundiéndolos y vertiéndolos después en agua, agitando poco á poco. La pulverización del fósforo se practica de una manera análoga, fundiéndole debajo de una solución de urea ú orina, y agitando continuamente hasta el enfriamiento.

Y en general los metales y aleaciones dúctiles, que no son fácilmente pulverizables en los morteros ordinarios, se dividen en pequeños trozos empleando instrumentos cortantes, después de ser laminados, estirados en hilos, ó aplastados por el martillo.—También se emplean las limas, buriles ó fresas, pero hay que tener en cuenta las partículas del instrumento que haya podido arrastrar la limalla, las buriladas, etc.

Ciertas sustancias inorgánicas, orgánicas ú organizadas que no se pueden secar sin alterarlas, ó que poseen cierta elasticidad, como por ejemplo la vainilla, el alcanfor, el cloruro amónico, etc., se pulverizan con intermedio: esto es, adicionando ciertos cuerpos que facilitan la operación, como el azúcar, ó un polvo inerte y duro que se elimina después sin gran trabajo.

En fin: la pulverización ordinaria puede efectuarse por *contusión*, dirigiendo perpendicularmente el pistilo ó mano del mortero sobre las sustancias; por *trituration*, comprimiéndolas entre las paredes del mortero y el pilón, haciendo circular á este más ó menos rápidamente; y, por último, también puede realizarse por *frotación*, deshaciendo las sustancias sobre un tamiz de cerda, comunicándolas un movimiento circular suave.—Así se pulverizan por ejemplo, el agárico, el carbonato magnésico en panes del comercio, etc.

Y por último: en ciertos laboratorios industriales la pulverización se hace con molinos, cuya nuez de acero bien templado

se puede disponer de modo que se obtienen á voluntad granos más ó menos finos.

Tamización.—*Para que una pulverización resulte en buenas condiciones, es preciso que los granos no pasen de cierto grosor, y que sean regulares.* Para conseguirlo, y también para separar las partes más ténues de las que lo son menos, se emplea esta operación complementaria de la pulverización.

A veces tiene por objeto separar los principios frágiles de los más resistentes á la pulverización, que constituyen una, mezcla ó un material; y para verificarlo, se opera pulverizando incompletamente la substancia, y haciendo después una tamización fraccionada ó parcial.

Los aparatos empleados para esta operación son los tamices, que pueden tener la tela metálica, de crin ó de tejido de seda.

Los de seda sólo se emplean cuando se quiere obtener un polvo muy ténue y los tejidos empleados son los de 40, 50 ó 60 hilos por centímetro.

Los tamices en los laboratorios podemos hacerlos del modo siguiente:

A una caja cilíndrica de cartón, de las llamadas para píldoras y usadas por los Farmacéuticos, se le quita la tapa, y con un cortaplumas bien afilado se separa el fondo de manera que resulte un anillo.—A la abertura de la caja se adapta un pedazo de seda, y se fija mediante el anillo procedente de la tapa.—Se separa después el fondo de la caja, como antes hemos hecho con el de la tapa, y tendremos el tamiz.

También se puede emplear para la tamización un bocal de vidrio, cuya abertura se tapa con un pedazo de tela de seda que se ata de manera que forme una bolsa, sobre la cual se coloca la substancia pulverizada.—Después se cubre todo con una piel de guante, que también se ata al cuello del bocal de modo que esté bien tensa, y sobre esta piel se percute con los dedos ó con una espátula como sobre un tamboril.—La trepidación que se produce, determina el paso de las partes finas del polvo al través de la tela, y caen en el bocal.

Cuando ya no pasan más, se quita la piel, se lleva el polvo

al mortero, se pulveriza de nuevo, y se vuelve á comenzar la operación, repitiéndola tantas veces como sea necesario para que pase todo el polvo.—Por este medio de tamización, designado por los alemanes con la palabra *beuteln*, y por los franceses con el nombre de *blutage*, se consigue obtener un polvo impalpable.

Porfidización y Levigación.—Cuando el grado de tenuidad del polvo obtenido por simple pulverización no es el que deseamos, se emplea la *porfidización que no es más que una pulverización prolongada con intermedio del agua; y la levigación, que separa las partes más ligeras ó ténues de las más densas contenidas en el polvo, mediante su agitación con el agua y decantación del líquido sobrenadante, después de algún tiempo de reposo.*

La manera de operar en los laboratorios es la siguiente: el polvo fino obtenido por simple pulverización, se humedece con una cantidad de agua suficiente para formar una pasta, y después se tritura en el mortero de ágata hasta que no se produce chirrido bajo el pistilo (porfidización).

Después se vierte agua destilada sobre el mortero y su mano ó pilón, y se recoge con la substancia pulverizada en un vaso alto de vidrio, se agita bien con una varilla, se deja en reposo durante algún tiempo, y se decanta con cuidado el líquido sobrenadante, todavía turbio, que arrastra las partes más ténues del polvo (*levigación*). El depósito primitivo se somete á levigaciones sucesivas, hasta que no tenga más partes susceptibles de mantenerse en suspensión en el agua durante el mismo tiempo.—Los depósitos de los líquidos de decantación se levigan también varias veces, aumentando el tiempo de reposo después de la agitación, hasta conseguir un polvo con el grado de tenuidad que se desea. —Entonces se deja reposar el líquido de las decantaciones hasta que esté claro, se recoge el polvo sobre un filtro, se deseca á la estufa, y se separa del papel.

El polvo que no se deposita sino después de algunas horas, está formado de partículas de tal tenuidad, que es imposible obtenerlo en mayor grado de división mecánica.

Es claro que este medio no puede emplearse sino en el caso

de no ser atacadas las substancias por el agua.—Y cuando se trata de un análisis, será siempre conveniente recoger el agua separada por filtración, para comprobar si deja residuo apreciable, en cuyo caso es necesario analizarle también.

Disolución.—*Cuando una substancia se pone en contacto de un liquido, y por la acción que ejercen entre sí se unen y forman, después de algún tiempo, un sistema liquido homogéneo, se dice que se ha efectuado una disolución.*

Cuando los cuerpos disueltos y el disolvente *no sufren alteración alguna, á lo menos en apariencia*, la disolución se denomina *física ó simplemente solución*.—Y recibe el nombre de *disolución química*, cuando el disolvente y el cuerpo ó los cuerpos disueltos *pierden sus propiedades, y originan por su unión nuevas substancias*.—Actualmente no se acepta esta división por un gran número de químicos; y lo cierto es, que en la inmensa mayoría de los casos, como veremos luego, las disoluciones *no son físicas sólo, ni exclusivamente químicas: son fisicoquímicas.*

La mayor parte de las reacciones químicas, y todas las que se utilizan en el análisis por vía húmeda, se producen operando sobre disoluciones.

Si las substancias que se analizan son *sólidas*, inorgánicas ú orgánicas, es preciso disolverlas; y en el caso de *un material organizado*, hay que extraer de él los principios solubles que contiene.—Se ve, por tanto, que es importante el conocimiento de algunas reglas prácticas acerca de esta operación.

Los disolventes pueden ser neutros, como el agua, alcohol, éter, cloroformo, etc., ácidos y alcalinos.

Raras veces se ejecutan las disoluciones en los laboratorios de Química, como las hacen los Farmacéuticos: esto es, triturando en un mortero de pico los cuerpos mezclados con el disolvente.

La operación *se efectúa en la mayoría de los casos en caliente, empleando matraces, cápsulas, vasos de precipitación, y hasta tubos de ensayo y vidrios de reloj, cuando son pequeñas las porciones de los cuerpos que han de disolverse.*

En todo caso, el líquido debe presentar en su composición cierta analogía con las sustancias que tratamos de disolver, y debe emplearse en cantidad suficiente.

Para la elección del disolvente hay que tener en cuenta, que en general existe cierta relación de composición entre él y los cuerpos que disuelve más fácilmente ó en mayor cantidad. Y esta propiedad que los cuerpos tienen de disolverse preferentemente en ciertos disolventes, se utiliza en Química para separar las diferentes sustancias unas de otras. Si tenemos, por ejemplo, una mezcla de gomas, resinas y grasas, y se hacen actuar sucesivamente sobre ella el éter de petróleo, el alcohol, y el agua, el primer disolvente se llevará las grasas, el alcohol las resinas y el agua las gomas (1).

La cantidad del líquido que ha de emplearse tampoco es indiferente, porque llega un momento en que no puede disolverse más sólido; momento en el que se dice que la disolución está saturada (2). Y debe tenerse presente que la acción de los disolventes se facilita en general por la influencia del calor; que se favorece dividiendo los cuerpos sobre que han de actuar cuanto sea posible; que se acelera haciendo que la superficie de contacto entre los sólidos y el líquido se renueve con frecuencia; y que aumenta en cierta proporción la cantidad del cuerpo disuelto, al paso que la del disolvente.

El número que representa el peso máximo del cuerpo sólido disuelto en la unidad de volumen del disolvente, ó en un determinado

(1) No siempre es necesario para efectuar la separación de los cuerpos, emplear distintos disolventes. Basta en muchos casos operar con uno sólo, en el cual son solubles todas las sustancias mezcladas, unas más y otras menos. Si se somete la mezcla á la acción del disolvente común, pero en cantidad insuficiente para su disolución total, claro está que los cuerpos que se disolverán primero serán los más solubles y quedarán aislados todos los que lo son menos. Si repetimos la operación varias veces, y después operamos del mismo modo sobre los residuos de las soluciones parciales, podremos efectuar una separación total de las sustancias mezcladas. Este procedimiento se llama de las *disoluciones fraccionadas*.

(2) Puede suceder que los líquidos contengan más cantidad del cuerpo ó cuerpos disueltos, que la que corresponde á su solubilidad á la temperatura en que se opera, y entonces se dice que las soluciones están *sobresaturadas*. En este caso basta la agitación, la adición de algunos cristales de la sustancia disuelta, ó el simple contacto del aire, para que se separe el exceso del cuerpo ó cuerpos que contiene.

peso de á una cierta temperatura, es el coeficiente de solubilidad de dicho cuerpo.

Muchas veces es necesario emplear líquidos ácidos ó alcalinos diluidos, porque los compuestos resultantes de la acción de los disolventes sobre las substancias disueltas, son insolubles en los ácidos ó álcalis concentrados. El ácido clorhídrico concentrado, por ejemplo, precipita un gran número de cloruros que se disuelven en el diluido. Y otro tanto sucede con el nítrico y los nitratos, etc.

Con gran frecuencia es preciso impedir más ó menos completamente la acción del aire durante la disolución de los cuerpos, y en este caso, además de emplear el agua hervida, se recubre el vaso con un obturador de forma de un vidrio de reloj, ó con un embudo, que se pone invertido cuando se opera en una cápsula —Y así se evitan al mismo tiempo pérdidas por la proyección del líquido al exterior en el caso de reacciones tumultuosas.

Pero cuando se quiere evitar completamente el acceso del aire durante la disolución hay que operar en atmósfera de otro gas.

Generalmente se hace uso del gas carbónico, y si este no puede emplearse, del gas del alumbrado ó del hidrógeno.

El aparato puede ser un matraz provisto de un tapón con dos agujeros, que lleva dos tubos de vidrio; uno que descende en el interior de aquel hasta el centro de la panza, y otro que penetra sólo algunas líneas en el cuello.—El gas que ha de desalojar el aire entra por el tubo que llega al fondo, y esta mezcla gaseosa sale por el otro, cuando aquél es más denso; pero si se emplea el hidrógeno, que es más ligero que el aire, se invierte la entrada.

Una disposición muy práctica para evitar el acceso del aire es la válvula de BUNSEN.—Consiste en lo siguiente: el tapón que cierra el matraz en que se efectúa la disolución lleva un tubo corto de vidrio, y á éste se adapta un pequeño trozo de tubo de cauchú que se cierra por el otro extremo con una varilla de dos ó tres centímetros.—El tubo de cauchú tiene en su parte media una hendidura hecha de dentro afuera con una hoja de cortaplumas bien afilada.—Esta válvula cuando esté bien cons-

truida permite la salida de los vapores, pero no deja entrar el aire.

Cuando la solución exige una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente, se opera en tubos de vidrio cerrados á la lámpara, que deben calentarse en hornos ó bloques especiales perforados para ponerse al abrigo de una explosión.

Y por fin: la disolución, según las circunstancias exteriores en que se realiza, la manera de emplear los disolventes la naturaleza de los cuerpos sobre que estos actúan, y el fin que nos proponemos conseguir, recibe distintos nombres.

Se llama **maceración**, cuando se sumerge el material en un líquido á la temperatura ordinaria el tiempo necesario para disolver todas las substancias solubles que contiene; **lixiviación**, cuando se practica esta operación vertiendo sobre la substancia, dispuesta en capas de mayor ó menor espesor, un líquido frío que pasa al través de ella arrastrando todos los principios solubles; **digestión** si se somete el cuerpo á la acción del disolvente á una temperatura superior á la ordinaria é inferior al punto de ebullición de este; **infusión**, cuando se someten las substancias (vegetales ó animales) á la acción del agua hirviendo, pero haciendo cesar la ebullición en cuanto se establece el contacto de dicho líquido con los cuerpos; y **decocción**, si se hacen hervir dichas substancias con el disolvente durante un tiempo más ó menos largo.

Y dicho lo que antecede respecto á la parte exclusivamente práctica de la *disolución de los sólidos*, vamos ahora á exponer algunas nociones de carácter más científico relativas al mismo asunto.

Este estudio, que es tan interesante como difícil, le dividiremos en las siguientes partes:

- (A).—**Rapidez con que se producen las disoluciones.**
- (B).—**Cantidades de los cuerpos sólidos solubles que pueden disolverse en otras de líquidos, disolventes, y causas influyentes.**
- (C).—**Modificaciones que experimentan el líquido disolvente y las substancias disueltas.**
- (D) **Concepto actual de las disoluciones.**

(A).—En cuanto á la rapidez con que el fenómeno se produce, no se poseen en la actualidad datos suficientes para preverla en ningún caso; ni tampoco sabemos el tiempo que ha de ser necesario para llegar á la saturación en condiciones físicas determinadas.—Se ha observado que la disolución se efectúa tanto más rápidamente, cuanto más soluble es el cuerpo; y se sabe también que su composición química, su estado de agregación molecular y atómica, la superficie de contacto ó grado de división en que se halla, la acción del calor, los coeficientes de difusión, la presión, etc., son otras tantas causas influyentes, pero no se ha llegado todavía á una síntesis racional de todas ellas.

Se sabe que la presencia en el líquido disolvente de moléculas de la misma naturaleza que las del cuerpo que ha de disolverse, sobre todo en las capas que rodean á éste, debilitan el fenómeno tanto más, cuanto mayor sea su número en un cierto volumen de la solución.—Esto explica por qué conviene agitar el líquido que se halla en contacto con el cuerpo sólido, cuando se desea obtener rápidamente su disolución.

El principio de mecánica molecular y atómica establecido por Mr. BERTHELOT, denominado *de las superficies de separación* (1), es aplicable á este fenómeno, cuando el sólido está en exceso.—Se observa, en efecto, que para evitar la acción entre el líquido disolvente y el cuerpo que se disuelve basta mantener el equilibrio en la superficie de separación, porque allí es sólo donde se ejercen las acciones intermoleculares y atómicas.

(B).—Respecto á la cantidad del cuerpo sólido que puede entrar en disolución, es muy variable según su naturaleza, la del disolvente empleado, la temperatura á que se opera, etc., etc.—Y se observa siempre un límite, determinado por una relación fija entre el peso del cuerpo sólido disgregado y el volumen ó peso del líquido disgregante á una cierta temperatura: ésta relación se denomina *coeficiente de solubilidad de los cuerpos*.

El peso máximo del cuerpo disuelto en una cierta unidad de volumen ó peso del disolvente, marca el límite que separa las

(1) Essai de Mécanique Chimique t. II, pág. 96.—París.—1879.

dos acciones de los cuerpos en presencia; una que tiende á conservar el cuerpo sólido en su estado de agregación y de composición, y otra que es la que produce la disgregación ó descomposición.

Este límite específico ó estado de equilibrio correspondiente á cada sistema de cuerpos en disolución, operando á una temperatura fija, se denomina *estado de saturación*. — Para cada grado termométrico diferente, permaneciendo invariables las cantidades de los cuerpos en presencia, existe un estado de equilibrio distinto; y estos son de tal naturaleza, que haciendo variar la concentración en un sentido ó en otro, hay ó disgregación ó reconstitución del cuerpo disgregado.

No se conoce ley alguna para prever con exactitud la solubilidad de los cuerpos: la experiencia sólo proporciona datos cuyo conocimiento es muy útil.

Cada cuerpo sólido diferente posee un coeficiente de solubilidad que le caracteriza con relación á un líquido y á una temperatura determinada.

Cuerpos análogos tienen solubilidades muy diferentes en igualdad de condiciones físicas.

Así vemos entre los óxidos, por ejemplo, que el de zinc se disuelve en 150.000 partes de agua, el de magnesio en 100.000, el de calcio en 780, el de estroncio en 130, el de sodio en 1,5 y el de potasio en 1.

Entre las sales de un mismo género observamos que el nitrato de plata se disuelve 1 parte en 1 de agua, el de sodio en 2 de agua, el de potasio en 4, el talioso en 10.

Y compuestos de la misma especie, ó constituídos por el mismo metal, tienen también coeficientes de solubilidad muy variables.

Así el sulfato de bario necesita para una parte 300.000 de agua; el nitrato de bario 13,90, el cloruro del mismo metal 2,9 (1).

(1) Los cuerpos que como el sulfato de bario tienen un coeficiente de solubilidad muy pequeño se llaman *insolubles*. — Es por tanto la insolubilidad un carácter relativo: depende de la cantidad del líquido disolvente y de su estado térmico. — Algunos analistas consideran como insolubles todos los cuerpos que se disuelven en cantidad menor de un gramo en 100 de agua, á la temperatura de 15° C.

Las diferencias como se ve son muy considerables, aun desempeñando los cuerpos la misma función química y teniendo algún componente común.

Esto [no obstante, se conocen algunas reglas para prever con ligeras excepciones la solubilidad ó insolubilidad de los principales compuestos minerales y orgánicos.

Desde luego puede afirmarse, que tanto *en los compuestos inorgánicos como orgánicos pertenecientes á una misma familia ó série, el coeficiente de solubilidad de cada uno de ellos disminuye al paso que su magnitud molecular aumenta.*

A. THOMSON y TH. CARNELEY han hecho numerosas experiencias que confirman las ideas emitidas por TILDEN: esto es, la relación verdaderamente notable entre la solubilidad y la fusibilidad.—En los cuerpos pertenecientes á un mismo grupo, *el más soluble es siempre el más fusible, y este es también el de menor complejidad molecular.*—En toda série de compuestos orgánicos el orden de solubilidades es el mismo que el de fusibilidades. Y para los cuerpos *isómeros* la relación de las solubilidades respecto á un disolvente es la misma aunque éste varíe.

Se observa también en los compuestos orgánicos, que se disuelven mejor en aquellos líquidos que son algo semejantes á ellos por su composición cualitativa, su estructura atómica, ó su función química.

Con relación al agua, disolvente generalmente empleado en las operaciones químicas, la solubilidad é insolubilidad de los compuestos minerales salinos está sometida á las siguientes reglas (1).

1.^a—*Las sales de los metales alcalinos son todas solubles excepto cinco, que son: el perclorato y fluosilicato de potasio, el piroantimoniato de sodio y el fosfato y carbonato de litio.*

2.^a *Los ácidos que pueden obtenerse directamente por la combustión del metalóide ó metal metaloídico dan sales insolubles; y los que no se producen directamente originan compuestos solubles.*

(1) Cours de Chimie par Armand Gautier, t. I, página 400-401.—1887.—Paris.

Así, por ejemplo, los ácidos sulfuroso, selenioso, fosforoso, arsenioso, antimonioso, carbónico, etc., originarán compuestos en su mayor parte insolubles, salvo los de los metales alcalinos (1.^a regla).

El ácido hipocloroso, el clórico, y los análogos del bromo y iodo, el nitroso y nítrico, el sulfúrico, etc. formarán compuestos solubles.—Se exceptúan los arseniatos, análogos á los fosfatos, que son como éstos insolubles á no encontrarse al estado de sales ácidas, y además algunos sulfatos, pero obedecen generalmente á la regla establecida.

3.^a—*Todos los sulfuros son insolubles salvo los alcalinos y alcalino-terreos,*

4.^a—*Todos los cloruros, bromuros y ioduros son solubles, excepto 4 de los primeros, 6 de los segundos y 10 de los terceros.—Los fluoruros son todos insolubles menos los alcalinos, alcalino-terreos y el de plata.*

Las causas que hacen variar la cantidad de cada cuerpo sólido capaz de producir el límite de equilibrio denominado saturación son las siguientes:

1.^a—*La cantidad del disolvente.—Si esta aumenta ó disminuye, permaneciendo invariables las demás circunstancias influyentes, aumenta ó disminuye también la cantidad del cuerpo disuelto.*

2.^a—*La temperatura.—En general la cantidad de los cuerpos disueltos en un líquido aumenta al paso que la temperatura se eleva.—Así, por ejemplo, en 100 partes de agua á 0° se disuelven 13 partes de nitrato potásico; á 55° se disuelven 97; y á 97° entran en solución 236 partes.*

Algunas substancias se disuelven no obstante en menor cantidad al elevarse la temperatura.—El sulfato ceroso es uno de estos cuerpos: la solución saturada en frío deposita á 100° un polvo cristalino.

El sulfato ceroso-potásico se disuelve también más en frío que en caliente.

El sulfato de litio tiene el máximun de solubilidad algunos grados bajo cero.

Los sulfatos de didimio y de itrio son más solubles en frío que en caliente, según RADOMINSKI.

Un litro de agua disuelve según LAMY 1 gramo 862 miligramos de cal viva á 0° y solo 0^{gm} 562 á 100°.

Un cierto número de sales cálcicas, como por ejemplo el citrato y butirato, están en el mismo caso.

Estos ejemplos y otros muchos que podríamos poner, prueban que no en todos los casos aumenta la solubilidad en el mismo sentido que la temperatura.

La influencia de la temperatura sobre la solubilidad de los cuerpos se puede estudiar poniendo en un matraz de vidrio un exceso del cuerpo soluble con cierta cantidad del disolvente, agitando de tiempo en tiempo, y anotando la temperatura, que debe permanecer constante durante la experiencia.—Cuando la solución está saturada, es decir, cuando el líquido ya no disuelve más cantidad del sólido, se deja en reposo durante una ó dos horas, se extrae después con el mayor cuidado posible una porción (P) del líquido claro sobrenadante, se pesa, y se evapora en una cápsula de porcelana, ó mejor en un matraz de vidrio, como aconseja GAY-LUSSAC, disponiéndole algo inclinado sobre el soporte para evitar las proyecciones del líquido, dirigiendo al fin de la operación una corriente moderada de aire al interior de dicho matraz mediante un tubo de vidrio adaptado á un fuelle, á fin de expulsar la menor cantidad de vapor de agua que pudiera haber quedado adherido á sus paredes.—Después de eliminado el disolvente, se pesa el residuo salino (p) y tendremos que el primitivo de la solución (P) menos el residuo (p) será el que corresponde al disolvente: esto es, $P-p$.—De donde resulta que $\frac{P}{P-p}$ será el cociente de solubilidad del cuerpo á la temperatura que operamos.—Si queremos referirle á 100 partes del disolvente, diremos $P-p : p :: 100 : x$

$$\text{De donde} \quad x = \frac{100 \times p}{P-p}$$

Repetiendo de este modo la experiencia y el cálculo de 5.º en 5.º por ejemplo, llegamos al conocimiento de la influencia de la temperatura sobre la solubilidad de una substancia cualquiera no alterable por el calor.—En el caso de que el cuerpo fuese alterable y no pudiera aplicarse el procedimiento descrito de evaporación, se podría adoptar otro de orden químico ponderal ó volumétrico, para determinar la cantidad del cuerpo disuelto en una cierta porción del disolvente.

Los resultados obtenidos por estos medios solemos representarlos generalmente empleando el método gráfico (curvas de solubilidad).

Para construir las curvas de solubilidad de los cuerpos se emplea un procedimiento muy sencillo.—Se traza sobre un papel una línea horizontal y después otra perpendicular á la primera, prolongándolas hasta que interfieran. Se dividen en partes iguales entre sí, pudiendo ser diferentes las que corresponden á una de ellas con relación á las de la otra, y á partir del punto de intersección que corresponde al cero, se escriben respectivamente en cada una de las divisiones de las dos líneas los números de la serie natural 1, 2, 3,

4, 5, etc.— Si convenimos en que las divisiones horizontales representan grados termométricos, y las verticales cantidades en gramos del cuerpo soluble á las temperaturas representadas por los números de las antedichas divisiones, se procede á construir la curva del modo siguiente.

Al fin de cada experiencia de las consignadas antes (pág. 97), para determinar la influencia de la temperatura sobre la solubilidad de los cuerpos, se busca en la línea vertical el número correspondiente al peso en gramos del cuerpo disuelto en 100 del disolvente; y por este punto se traza una perpendicular hácia el interior del plano comprendido por las dos líneas. Sobre la horizontal se busca también el número que representa la temperatura á que se ha efectuado la disolución, y se traza otra perpendicular en el mismo sentido de la anterior, prolongándola hasta que se encuentren, y el punto de encuentro será uno de los de la curva.— Por igual procedimiento se determinan todos los demás correspondientes á las experiencias realizadas, y uniéndolos entre sí por un trazo continuo resultará construida la curva de solubilidad del cuerpo en cuestión.

Si se examinan las curvas de solubilidad de un gran número de cuerpos, y especialmente de los que se denominan sales, se observa según Etard, que cualquiera que sea su naturaleza (anhidras ó hidratos) su solubilidad, en un intervalo de temperatura bien determinado, está siempre representada por una recta que forma con el eje de las abscisas (línea de las temperaturas) un ángulo más ó menos grande.— Esta porción de la línea representa geoméricamente la ley de la solubilidad normal de la substancia disuelta: ley determinada á cada temperatura por el equilibrio que se establece entre las substancias en presencia (el agua y la sal).

Demuestra este sabio, que en el intervalo de temperatura considerado la substancia disuelta tiene una composición constante. Pero si la temperatura t se eleva, llega un momento, á t' , en el que un nuevo equilibrio tiende á producirse, y por muy débil que sea la elevación térmica, la línea representativa de la solubilidad se altera, experimentando una inflexión más ó menos grande que indica variaciones bruscas de la solubilidad de la substancia disuelta en este estado intermedio.— Pero bien pronto un nuevo equilibrio se establece, indicando que otro nuevo compuesto se ha producido, y la solubilidad vuelve á ser proporcional á la temperatura en un nuevo intervalo comprendido entre t' y t'' , apareciendo una segunda porción de la curva visiblemente rectilínea, pero

diferentemente inclinada sobre el eje de las abscisas, expresando la proporcionalidad, según una nueva ley, entre las cantidades de la sal disuelta en 100 partes de la solución y las variaciones térmicas.

En resumen: según Etard, si se representa por p la cantidad de sal anhidra ó hidratada contenida en 100 partes de la solución; por m la cantidad centesimal de la sal disuelta á t° en 100 partes de agua; por k un cierto coeficiente constante para cada sal ó para cada hidrato estable entre dos límites de temperatura t' y t'' ; y en fin, por C las cantidades de sal disuelta entre estos límites de temperatura, se tiene $C = m + k(t' - t)$.

Este coeficiente k no cambia hasta que se produce un nuevo cuerpo hidratado. Se convierte en k' , pero es constante entre los nuevos límites de temperatura t' y t'' .

3.^a—*Influencia en la solubilidad de los cuerpos ejercida por las sustancias disueltas antes en el líquido disolvente.*—Otra de las causas influyentes en la solubilidad de los cuerpos es la presencia de ciertas sustancias disueltas en el mismo disolvente.—Una solución saturada de un cuerpo no pierde generalmente la facultad de disolver otro diferente. Pero en este caso puede suceder que el líquido que antes estaba saturado disuelva, después de la agregación de la nueva sustancia, mayor cantidad del cuerpo que tenía en solución, ó bien por el contrario que deje libre una cierta porción de aquél, observándose una disminución en la solubilidad de cada uno de los cuerpos, ó al menos de uno de ellos.

Han hecho estudios verdaderamente notables acerca de la influencia antes citada, KARSTEN (1840) PPAFF (1856) DEACON (1864) HAUER (1868) RUDORFF, etc. Resumiendo estos trabajos, deben distinguirse dos casos principales en lo que respecta á las sales.

- 1.^o—*Cuando las sales derivan del mismo ácido ó encierran el mismo metal.*
- 2.^o—*Cuando las dos sales son de naturaleza diferente por el ácido y por el metal.*

En el primer caso se observa generalmente una disminución en la solubilidad de cada una de las sales, ó á lo menos de una de ellas.—Si en una solución saturada de sulfato potásico se disuelve una sal más soluble é isomorfa, como por ejemplo el cromato potásico, el sulfato se separa finalmente de una manera completa.—Este fenómeno, que se utiliza en Análisis Química, ha sido estudiado por HAUER.

La adición de nitrato amónico á una solución concentrada de nitrato potásico provocará la separación de una parte de la sal primitivamente disuelta. Y en igual caso están el sulfato de potasio y el sulfato de amonio, el nitrato de bario y el nitrato de plomo, el sulfato de cobre y el de

hierro, el cloruro de magnesio y el de sodio, (RÜDORFF) el sulfato de sodio y el sulfato de magnesio (KARSTEN) y otras sales (PFAFF).

En el *segundo caso sucede todo lo contrario, puesto que la solubilidad de una sal aumenta por la presencia de otra segunda de naturaleza diferente.*

Si se disuelve por ejemplo cloruro de sodio en una solución saturada de nitrato potásico, la solución podrá disolver una nueva cantidad de ésta última sal.

Si una solución saturada de cloruro amónico, conteniendo en 100 centímetros cúbicos 37,98 de esta sal á 18°, se le agrega nitrato potásico en exceso, se encontrará que 100 centímetros cúbicos de la mezcla encierran 37,68 de esta segunda sal, en vez de 30,56 que disolvería el agua pura.

Si se agrega cloruro amónico sólido en exceso á una solución saturada de nitrato potásico conteniendo 30,56 de sal á 18°, se encontrará que la solución encierra 44,33 de sal amoniaco en vez de 37,98 que contendría si se hubiera saturado á la misma temperatura un volumen igual de agua.

Como se ve, en los dos casos la solución primitiva disuelve una cantidad mayor de la segunda sal que la que disuelta sólo el agua.

Y por último: si se disuelven simultáneamente en el agua las dos sales citadas, empleadas con exceso, la solución contendrá 39,98 de sal amoniaco y 38,6 de nitrato potásico.

Estos fenómenos son debidos á dobles descomposiciones efectuadas entre los cuerpos en contacto, como ya lo habían demostrado MALAGUTI y MARGUERITTE (1).

4.^a—*Influencia de un segundo disolvente en la solubilidad de los cuerpos,*

Esta influencia ha sido objeto de estudio en estos últimos años por BERTHELOT y JUNGFLEISCH (2) y por GERARDIN (3). *La solubilidad de un cuerpo en una mezcla de dos líquidos capaces de disolverle, es siempre más débil que la suma de las solubilidades en los disolventes empleados aisladamente.* — Si se toman dos soluciones saturadas de un mismo cuerpo, efectuadas con líquidos diferentes y á la misma temperatura, se obtiene generalmente, cuando se mezclan, un precipitado inmediato de una parte de la substancia disuelta. La cantidad que se precipita es tanto mayor, cuanto más baja es la temperatura á que se opera,

(1) Ann. de Phys. et Chim. (3). t. XXXVIII pág. 198.

(2) Bulletin de la Societé Chimique, t. XIII, p' 303 y 307.

(3) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, LIV, 1082.

y más considerable la cantidad de disolvente de menor capacidad de saturación.

Cuando se mezcla una solución de azufre, fósforo, ó de iodo, en sulfuro de carbono, con otra de los mismos metalóides en alcohol, éter, cloroformo, alcohol amílico, bencina ó espíritu de madera, se deposita siempre una parte de aquellos cuerpos.

BERTHELOT y JUNGFLAISCH, dicen, que cuando se disuelve un cuerpo en dos disolventes no mixcibles entre sí, las cantidades contenidas en un mismo volúmen de cada uno de los líquidos, guarda una relación constante que dependen de la naturaleza del cuerpo disuelto, de la concentración y de la temperatura.—Esta relación denominada *coeficiente de distribución* tienen dos valores especiales para cada substancia, según que las soluciones sean diluidas ó concentradas.

En el caso de ser las soluciones muy diluidas, el cuerpo puesto en presencia simultáneamente de los disolventes se distribuye entre ellos como si estuviesen aislados.

5.^a—*Influencia de la presión en la solubilidad de los cuerpos.*

Una solución saturada de sulfato sódico á la temperatura de 16°,5, comprimida á 30 atmósferas en presencia de un exceso de sal, adquiere 30 gramos más de la sal por cada litro de solución, y otro tanto sucede con gran número de cuerpos.

Es, por consiguiente, la presión en ciertos casos una causa de aumento en la solubilidad de los cuerpos sólidos, si bien esta influencia es mucho menos importante que en los gases.

6.^a—*Influencia del estado de agregación molecular en la solubilidad de los cuerpos.*

Esta influencia ha sido estudiada por Lamy, (1) Carnelley, Thomson (2) y otros químicos.

La solubilidad de los cuerpos puede variar de una manera permanente ó pasajera, según el estado de agregación de los mismos,

La cal que se somete á muchos lavados sucesivos se hace momentáneamente menos soluble, y lo mismo sucede cuando se calienta entre 30° y 40° la lechada de cal que sirve para preparar la solución.

(1) Comptes rendus t. LXXXVI, p. 333. — Paris.

(2) Bull. de la Soc. Chim. — 5 Agosto 1889, pág. 714. — París.

La solubilidad de la cal es variable, según que haya sido obtenida á temperatura más ó menos elevada, y también según su origen.—La cal que proviene de la calcinación del carbonato obtenido descomponiendo el nitrato cálcico por el carbonato amónico, la que proviene del mármol ó del espato de Islandia, la cal deshidratada ó la recocida al rojo, tienen diferentes solubilidades (Lamy).

Fenómenos análogos se observan en todos los óxidos llamados recocidos.

El azufre templado á 150° es enteramente soluble en el sulfuro de carbono (Deville).—A 170° experimenta una nueva modificación y un 25 % del mismo cuerpo es insoluble en dicho líquido.—A 230° el azufre blando encierra un 30 % insoluble en el sulfuro de carbono, y la solución bajo la influencia de la luz solar deposita una pequeña porción que se hace insoluble (Lallemand).

El selénio vítreo es algo soluble en el sulfuro de carbono, aunque poco; y el selénio cristalino ó metálico es completamente insoluble.

El fósforo rojo cristalizado de Hitorff y el amorfo son insolubles en el sulfuro de carbono, pero el ordinario es muy soluble en este líquido.

El boro amorfo es soluble ó insoluble según la temperatura á que se haya sometido al desecarle, y así podríamos citar otros muchos ejemplos para probar la influencia que tiene la agregación molecular de los cuerpos en sus respectivas solubilidades.

Los diferentes compuestos orgánicos *isómeros* se distinguen de los normales correspondientes por sus puntos de fusión y sus coeficientes de solubilidad, entre otros caracteres.

C.—Las modificaciones que experimentan en sus propiedades tanto físicas como químicas, los líquidos disolventes y las sustancias disueltas, son muy profundas.—Generalmente hay contracción de volúmen, y constantemente se observan variaciones en el punto de congelación, en el de ebullición, en el coeficiente de capilaridad, en la conductibilidad calorífica y eléctrica.

ca, en el calor específico, en el índice de refracción, en los poderes magnéticos específicos, en el poder rotatorio óptico, en el electro-magnético, en el color, etc., etc.

Y estos cambios en las propiedades físicas, se ha comprobado en la inmensa mayoría de los casos, que están correlacionados con variaciones en la composición de los cuerpos originados por *hidrólisis* (descomposición producida por el agua) al reaccionar el disolvente sobre los cuerpos disueltos.

Reseñaremos primero algunas de las principales modificaciones físicas, y terminaremos con las de orden químico.

1.^a—*Contracción de volumen de las disoluciones.*—Se observa generalmente *contracción de volumen cuando una sal se disuelve en el agua*. Así que la cristalización, que es un fenómeno inverso de la disolución, se verifica casi siempre con dilatación.—Las soluciones de hiposulfito de sodio, las de nitrato potásico y sódico, la de cloruro potásico, etc., etc., se hallan en este caso.—A $+ 15^{\circ}$ de temperatura, $117^{\text{cc}},480$ de sal marina sólida, mezclados con $908^{\text{cc}},007$ de agua, es decir, $1025,487$ de substancias, dan 1 litro de solución; $79^{\text{cc}},026$ de cloruro de bario cristalizado, y $944^{\text{cc}},236$ de agua, dan también 1 litro, y, por tanto se produce una contracción de $23^{\text{cc}},262$.—Sólo la solución de sal amoniaco tiene un volumen mayor que el de sus componentes, puesto que $109^{\text{cc}},468$ de sal y $887^{\text{cc}},199$ de agua dan 1 litro de solución en vez de $996^{\text{cc}},667$ (1).

2.^a—*Variaciones del punto de congelación de las disoluciones.*—Esta influencia la estudiamos aparte por su importancia (véase Cryoscopia). *Se ha demostrado que en las disoluciones producidas con una cierta cantidad de substancia en otra determinada de un disolvente, el descenso en el punto de congelación de este por la presencia de la primera, es una función del peso molecular del cuerpo disuelto*. Drespretz había observado que el agua del mar y las disoluciones salinas acuosas tienen un *máximum* de densidad á una temperatura inferior á $+ 4^{\circ}$, y que se congelan también á una temperatura inferior á 0° , afirmando que el descenso de

(1) MICHEL ET KRAFT.—Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLI, p. 481.

estas temperaturas es sensiblemente proporcional á la cantidad de sal disuelta.

Los estudios experimentales de que nos ocuparemos en otro lugar de esta obra, efectuados por COOPET, RÜDORFF, BLAGDEN, RAOULT, etc., tienden á demostrar que en las soluciones se producen *muchos hidratos definidos*, variables segun la temperatura, que sirven para explicar los cambios del punto de congelación observados por DESPRETZ.

3.^a — *Variaciones del punto de ebullición y de la tensión del vapor de agua de las disoluciones.*

Los cuerpos disueltos hacen variar el punto de ebullición de los disolventes tanto más cuanto mayor es la proporción de aquellos (1).

En otro lugar de esta obra nos ocuparemos extensamente del estudio de esta variación (véase Ebulliometría).

4.^a — *Variaciones de la constante de capilaridad.*

Estas reacciones han sido estudiadas por BRUNNER, GAY-LUSSAC, HAGEN, FRANKENHEIN, WILHELMY, MENDÉLEEFF, BEDE, VALSON, BULIGINSKI y últimamente por RAMSAY.

BULIGINSKI de Moscou, ha practicado hace ya mucho tiempo trabajos interesantes en el laboratorio de Magnus de Berlín, acerca de la elevación de las disoluciones salinas en los tubos capilares, y multiplicando la altura del líquido por la densidad de la disolución operando á 15°, ha obtenido la constante de capilaridad (C), y ha observado que este número crece proporcionalmente á la cantidad de sal (p) disuelta en un gramo de la disolución. De suerte que siendo la constante de capilaridad del agua igual á 100, se tiene la fórmula:

$$C=100 (1+K p)$$

en la cual K es igual á 0,1628 para el nitrato potásico y 0,3895 para el cloruro amónico (2). No hay más que las soluciones salinas de cloruro de litio y amonio que se eleven á más altura que el agua en los tubos capilares.

(1) WÜLNER, — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LIII, pág. 499 y t. LVI, pág. 25.

(2) Ann. de Chim. et de Phys (4), t. XV, p. 505.

Los estudios modernos acerca de este punto los consignaremos al tratar de la Capilarimetría (1).

5.^a—*Modificaciones en la conductibilidad calorífica de las disoluciones.*—En estos últimos años han realizado interesantes experiencias respecto á este asunto PAALZOW, GUTHRIE, LUNDQUIST y WINKELMERN (3).

LUNDQVIST empleando el procedimiento de AMGSTRÖM ha encontrado para las soluciones de sulfato de zinc y cloruro de sodio, con relación al agua, las siguientes cifras.

	Densidad	Conductibilidad
Soluciones de sulfato de zinc.	1.237	0,00164
	1.252	0,00158
	1.382	0,00158
Agua pura.	1	0,00155
Solución del cloruro de sodio.	1.178	0,00149

La conductibilidad varía según la densidad, y tan pronto es mayor, como menor, que la del agua y substancias disueltas.

6.^a—*Variaciones en la conductibilidad eléctrica de los disolventes y de las disoluciones.*

La conductibilidad eléctrica de los disolventes *varía mucho* según la naturaleza de las substancias disueltas. Los cuerpos compuestos no tienen todos la facultad de conducir la electricidad del mismo modo: *hay conductores metálicos y electrolíticos. Los primeros la conducen sin descomponerse, á la manera de los metales; y los segundos son los que se disocian por la acción del agua, sirviendo los iones libres de vehículos de la electricidad.*

La conductibilidad eléctrica molecular, es decir, la que presenta una solución conteniendo una molécula-gramo de substancia depende de la temperatura aumentando por cada grado, cuando ésta se eleva el 2 por 100.—Y dicha conductibilidad depende también de la dilución, aumentando aquella al paso que ésta es mayor.

(1) WILHELMY ha estudiado la influencia del coeficiente de capilaridad desde el punto de vista químico. Véase Ann. de Poggendorff, n.º 5, pág. 1-18-1864.

(3) Vülner—Tratado de Física 3.^a edición, pág. 298.

El modo como aumenta la conductibilidad de las sales alcalinas de ácidos fuertes ó débiles, cuando se diluyen las soluciones, es verdaderamente notable. Estos aumentos, por cada *equivalente* de sal sódica disuelta en una cantidad de agua comprendida entre 32 y 1.024 litros, son de 10 á 13 unidades para los ácidos monobásicos, de 20 á 23 para los bibásicos, de 28 á 31 para los tribásicos, de 40 para los tetrabásicos y de 50 para los pentabásicos.

La determinación, por tanto de la conductibilidad eléctrica molecular respectiva de las sales sódicas, sirve para determinar la basicidad y el peso molecular de los ácidos (1), (2).

Según la teoría admitida actualmente por los Químicos, dada á conocer por SOANTE ARRHENIUS de Upsala en 1887, las soluciones de los cuerpos llamados electrolitos (ácidos, bases y sales) *contienen una débil porción de éstos al estado normal, encontrándose la mayor parte disociados en sus IONES*, siendo proporcional la conductibilidad eléctrica al número de moléculas disociadas, debiendo considerarse también este número y por tanto dicha conductibilidad, como la medida de la velocidad de transmisión de las cargas eléctricas por los citados *iones* bajo la influencia de la corriente, cuya velocidad se determina averiguando la disminución de la cantidad de sal en los electrodos correspondientes.

Y estando representada la conductibilidad molecular á un cierto grado de dilución, por

$$C_m = X (V + V')$$

en cuya fórmula C_m representa la conductibilidad molecular, V y V' las velocidades respectivas de los *iones*, y X la fracción de electrolito descompuesto, tendremos que á una dilución infinita (3) en la que $X=1$, por ser la disociación completa, la fórmula será

$$C_{m\infty} = V + V'$$

Y si conocemos la velocidad V y V' de cada *ion*, según las ecuaciones anteriores podremos determinar la fracción de electrolito descompuesto ó el grado de disociación X de éste á una dilución cualquiera, por la siguiente fórmula

$$X = \frac{C_m}{C_{m\infty}}$$

Y este número X es de una gran importancia, porque se admite en la actualidad, *que la afinidad química de los cuerpos disueltos (ácidos y bases) es proporcional al grado de disociación en que se hallan.*

(1) WALDEN.—Zeit. fur phys. Chem, t. I, pág. 53 y 11, 49.

(2) OSTWALD.—Zeit. fur. phys. Chem. t. I, pág. 74 y 97.—11, 901.

(3) Las sales de ácidos monovalentes á una dilución de 1000 litros próximamente están casi totalmente disociadas. La conductibilidad molecular es próximamente $C_{m\infty}$.

Con esta teoría de la disociación electrolítica, comprobada por gran número de hechos, se han podido explicar fenómenos que antes no se comprendían, como por ejemplo, la ley de HESS sobre la termoneutralidad de las sales, los cambios de volumen de las soluciones después de la neutralización, los resultados obtenidos al medir los índices de refracción y los calores específicos de las mismas, las anomalías en la presión osmótica, en el punto de congelación, etc., etc.

Y entre los fenómenos exclusivamente químicos, podemos citar un gran número de reacciones generales, que se explican solo admitiendo la *ionización de las sustancias disueltas en el agua*.

Así, por ejemplo, el nitrato de plata que es un reactivo de los compuestos de cloro, no produce reacciones con el ácido monocloracético, ni con el clorato potásico.—Las combinaciones del hierro dan con el sulfhidrato amónico un precipitado negro de sulfuro de hierro, pero el hierro del ferricianuro potásico no da absolutamente nada, y esto es debido, según la nueva hipótesis, á que los *iones son diferentes*, y la solución de nitrato de plata no es más que reactivo del *ion* cloro.

Y según la valencia de los radicales, y, por tanto, sus cargas eléctricas, las reacciones también son distintas, como sucede con el *ferrosum* y el *ferricum*, etc.

7.^a—*Modificaciones en el calor específico de las disoluciones*. Han estudiado estos cambios FERSON, MARIGNAC, THOMSEN, SCHÜLLER, etcétera.

El calor específico molecular de una disolución salina, diluida, es decir, el calor específico de la unidad de peso de la solución multiplicado por el peso de una molécula de la sal, más n moléculas de agua, es inferior á la suma del que corresponde á la sal anhidra y el agua que la disuelve.—La variación va creciendo al paso que se diluye, y parece que tiende hácia un límite en el que el calor específico molecular es menor que el del agua sola (1), (2).

8.^a—*Variaciones del índice de refracción*.

Estas modificaciones han sido estudiadas por HAAGEN, GLADSTONE y DALE, LANDOLT, WULNER, SCHRAUFF y otros.

Se denomina *poder refringente de un cuerpo, su índice de refracción menos uno dividido por la densidad*, ó $\frac{n-1}{d}$, y multiplicando esta fracción por el equivalente *P* de la substancia, se tiene el

(1) PERSON.—Ann de Chim. et de Phys (3), t. XXXIII, p. 488.

(2) SCHULLER.—Ann de Chim. et de Phys. (4), t. XVII, p. 478.

poder refringente específico, ó lo que designa GLADSTONE con el nombre de *equivalente de refracción*.

$$R = P \left(\frac{n-1}{d} \right)$$

Disolviendo un equivalente de sal ó de otro cuerpo, como por ejemplo azucar, en n equivalentes de agua, ha determinado GLADSTONE el equivalente de refracción, con relación á la raya A de FRAUNHOFFER, de un gran número de disoluciones, y restando n veces el equivalente del agua obtenía el de la sal, deduciendo de sus experiencias que *el poder refringente varía muy poco* (1).

Según los resultados obtenidos por FOUQUÉ las propiedades ópticas de las disoluciones varían según que sean concentradas ó diluidas (2).

9.^a—*Variaciones en los poderes magnéticos específicos.*

Se han ocupado de estos estudios FARADAY, PLÜCKER, BECQUEREL (Edm.) TYNDALL, REICH, CHRISTIE, y, muy especialmente en estos últimos años ZILOFF (3) y WIEDEMANN (4).

Según este último Físico el poder magnético molecular de una solución se puede calcular fácilmente, cuando se conoce el de los elementos constituyentes.—Operando sobre soluciones de percloruro de hierro ha encontrado, que el poder magnético de este cuerpo se conserva en sus soluciones acuosas, alcohólicas, y etéreas concentradas, y que es el mismo de la sal sólida en polvo más ó menos dividido.

En las sales de constitución semejante y conteniendo un mismo metal, WIEDEMANN ha comprobado que el producto del magnetismo específico (M_e), referido á la unidad de peso de la sal, por su peso molecular (P_m), es una constante (C) característica, cualquiera que sea el ácido de que esté formada.

$$M_e \times P_m = C$$

(1) Ann. de Chim. et de Phys. (4) t. XIII, pág. 457; t. XIV, pág. 408; t. XV pág. 497.

(2) FOUQUÉ.—Ann. Observ. de París, t. IX.—1867.

(3) Journal de Physique (1) t. VI, p. 325; t. IX; pág. 85; t. X, pág. 417.

(4) Pogg. Ann. t. GXXXVI, p. 1.

Estos productos son, por ejemplo, para las sales de níquel, 282; para las de cobalto, 616; para las de manganeso, 936; para las ferrosas, 1550, y para las férricas 1900.

Se ha encontrado que los poderes magnéticos varían con la temperatura, según la fórmula

$$M_t = M_o (1 - 0,325t)$$

y también que cambian algo con la concentración.

10.^a— *Variaciones en el poder rotatorio óptico y en la dispersión.*

Las disoluciones han sido estudiadas desde el punto de vista de su poder rotatorio óptico y el de las modificaciones que experimentan los cuerpos disueltos, por BIOT, PASTEUR, ARNDTSEN, GERNEZ, JAMIN y otros muchos Físicos y Químicos.

BIOT ha comprobado, que cuando se disuelve el azúcar en el agua, la diseminación de las moléculas activas de aquella sustancia en dicho líquido no altera su actividad.—Pero lo más general es, que *los cuerpos experimenten modificaciones más ó menos profundas en su poder rotatorio específico, según la dilución, el tiempo, la temperatura, la naturaleza del disolvente, y otras muchas circunstancias influyentes.*

11.^a— *Variaciones en el poder rotatorio electro-magnético.*

VERDET, que ha descubierto la rotación electromagnética negativa, ha reconocido que *el poder rotatorio electromagnético de las diversas sustancias se conserva en las mezclas y disoluciones, variando muy poco con la concentración.* Y MR. ED. BECQUEREL ha encontrado una importantísima correlación entre el poder rotatorio magnético de las diversas sustancias y sus propiedades ópticas.

Este sábio ha establecido, que siendo P_r el poder rotatorio y el índice de refracción (i) se tiene

$$\frac{P_r}{i^2 (i^2 - 1)} = C$$

Y el valor de C es constante para los cuerpos diamagnéticos que presentan entre sí analogía química.

Los cocientes para los ácidos muy oxigenados son números próximos á 0,11; para los alcoholes 0,16; para los compuestos del azufre 0,118 etc.

12.^a— *Variaciones de la coloración de ciertas soluciones.*

Sabemos que el color de los cuerpos compuestos salinos varía según que sean anhidros ó hidratados; pues bien, cuando están disueltos también se puede hacer variar el color de la solución concentrándola ó diluyéndola.—Así el cloruro de cobre, por ejemplo, puede tener cuando está disuelto diferentes coloraciones siendo *verde* cuando la disolución es concentrada, y *azul* si es diluida.— *Estos cambios de color están íntimamente relacionados con fenómenos químicos producidos por la acción del agua sobre las sales* (hidrólisis).

GLADSTONE ha convertido en *azul* una solución *verde* de cloruro de cobre sometiénola á un fuerte *enfriamiento*; y por el contrario ha hecho *verde* una solución *azul*, calentándola. El enfriamiento ha producido en este caso el mismo efecto que la concentración, y el calor el mismo que la dilución.

El exámen profundo de las variaciones de color producidas por los disolventes de diferente naturaleza sobre un mismo cuerpo sólido, conducirá seguramente al conocimiento más perfecto de la historia química de algunos cuerpos.

Cuanto á los fenómenos de orden químico diremos, que las hidrólisis son bien claras y ostensibles, cuando se agrega agua á los alcoholatos como el de barita; al manitato de calcio, y también cuando se diluye el aluminato de sodio, puesto que se precípitán respectivamente, barita, cal ó alumina; que son innegables, cuando se hace actuar el mismo líquido sobre el nitrato de bismuto, el tricloruro de antimonio, el sulfato y nitrato mercúricos, que producen sales básicas insolubles; que se pueden hacer patentes, cuando los productos de la descomposición por el agua son volátiles, como por ejemplo en la destilación del nitrato de hierro, en la del acetato de zinc y en la de los butiratos, valerianatos, etc., condensando sus vapores.

Y en otros muchos casos en que aparentemente no se produce cambio alguno, pueden evidenciarse también los fenómenos hidrolíticos por los reactivos coloreados.

Se ha observado, que haciendo una solución concentrada de bórax, agregándole tintura azul de tornasol y después ácido acético hasta que aparece el color rojo, éste cambia en azul cuando se

diluye la solución, lo cual prueba que el álcali se pone en libertad (ROSE).

Y el autor de este libro ha comprobado gran número de veces, que las soluciones concentradas de bórax, que dan con el nitrato de plata precipitado blanco de borato, al diluirlas originan precipitado gris de óxido con el mismo reactivo.

ARCTOUNSKA ha demostrado que las soluciones de bicloruro de mercurio contienen ácido clorhídrico libre, por lo cual atacan el mármol (1).

DEVRAY ha aislado el ácido clorhídrico de la hidrólisis del percloruro de hierro; y también ha separado óxido (2), (3).

La inversión del azúcar observada por WILLHELMY (1850) en presencia de un ácido y una grande cantidad de agua no es más que una hidrólisis.

NOYÉS Y HALL han comprobado la hidrólisis de la salicina y de otros cuerpos análogos, por las variaciones del poder rotatorio.

Y FOUSSEAU las del cloruro férrico y otros cloruros, por las variaciones de la conductibilidad eléctrica.

Y, por último, MR. BERTHELOT ha demostrado por mediciones calorimétricas muy exactas, que las sales alcalinas de ácidos grasos, los boratos, las sales de ácidos polibásicos, las que corresponden á los de función mixta, las sales dobles, los alcoholatos, los aldehydatos y algunos ferratos, etc. se hidrolisan.

Hé aquí como se expresa al tratar este asunto en su obra de *Mecánica química*:

“En la descomposición de las soluciones salinas por el agua así como en la de los éteres, los cuerpos compuestos no se resuelven solo en sus componentes, lo cual sería una disociación verdadera, sino que hay producción de hidratos con fijación de los elementos del agua (4).

(1) Bull. de l'Acad. royale de Belgique, 3.^a Ser. XXIX.

(2) Comptes Rendus, t. LXVIII, pág. 913.

(3) Véase *Observations sur l'hydrolyse du chlorure ferrique* por W. SPRING.—Bull. de l'Académie royale de Belgique (3), t. XXXIV, n.^o 8, pp. 255-268, 1897.

(4) Mécanique Chimique. t. II, pág. 244.

La base y el ácido separados tan pronto pueden permanecer al estado libre en la masa del líquido, como son capaces de formar nuevos compuestos tales como los hidratos primarios y secundarios de los ácidos y sales básicas, cuyos hidratos y sales nuevas son á su vez susceptibles de disociación (1).

Y hé aquí llegado el momento de dar á conocer el concepto actual de las disoluciones.

(D)=Los cryohidratos (2) y los cristalhidratos (3), que son verdaderos compuestos definidos aislables, representan formas posibles de equilibrio entre el agua y las sustancias disueltas.

Si nos imaginamos una combinación de este género al estado líquido, y susceptible de descomponerse en parte perdiendo agua en el mismo estado y sin alterar por tanto la homogeneidad del sistema, tendremos la verdadera imágen de una solución.—*La disolución debemos considerarla, por tanto, como un líquido fácilmente descomponible, resultante de un equilibrio químico inestable entre el agua y los cuerpos disueltos.*

Al adicionar á una solución cierta cantidad del disolvente ó del cuerpo disuelta conservando la homogeneidad del sistema, se modifican las cantidades relativas de las dos partes constituyentes del equilibrio, dando por resultado una variación en la cantidad de agua que se separa como producto de la disociación de las soluciones.—Y al mismo tiempo, la cantidad relativa de uno ó de muchos de los compuestos definidos formados por la acción recíproca del agua y los cuerpos disueltos variará también, siendo este cambio el origen de las modificaciones en las propiedades de la solución antes indicadas (contracción de volumen, variaciones en la tensión del vapor, en el punto de congelación, etc.), cambios determinados no sólo por las mo-

(1) Mécanique Chimique, t. II. pág. 281.

(2) Los *cryohidratos* son disoluciones solidificables completamente que pueden pasar de nuevo al estado líquido, á ciertas temperaturas fijas, sin variar de composición, como el $\text{Ba}(\text{HO})_2$, $\text{Ba}(\text{HO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{HO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, etc.

(3) Los *cristalhidratos* son combinaciones fusibles á ciertas temperaturas fijas, conteniendo cantidades invariables de agua. Un mismo cuerpo puede formar varios cristalhidratos de diferente estabilidad.

dificaciones en las proporción de las partes constituyentes, sinó también por las diferentes combinaciones nuevas que los cuerpos pueden formar con el disolvente.

Vemos, pues, que la serie de cristalhidratos con propiedades distintas, que es capaz de originar un mismo cuerpo, pueden servir de ejemplo de las diferentes combinaciones posibles entre el agua y los cuerpos disueltos.

Este es nuestro concepto acerca de las disoluciones.

“Los fenómenos de la disolución normal dice BERTHELOT que son en cierto modo intermediarios entre la simple mezcla y la combinación.— En ella se realizan los casos más sencillos de las combinaciones químicas, y los fenómenos físicos más complejos.”

“Por una parte la aptitud que tienen los cuerpos para unirse formando un sistema homogéneo, indica desde luego una afinidad real entre el sólido disuelto y el disolvente, pero por otra parte esta unión cesa por la influencia de una sencilla evaporación, y se produce, en apariencia á lo menos, dicha unión según proporciones que varían de una manera continúa con la temperatura.”

“Sin embargo, parece probable que el punto de partida de la disolución propiamente dicha, reside en la formación de ciertas combinaciones definidas entre el disolvente y el cuerpo disuelto.—Tales serían los hidratos formados entre las sales y el agua, análogos ó idénticos á los hidratos formados por los mismos componentes, y conocidos al estado cristalino.”

“Que existen realmente hidratos definidos formados por la unión del agua con los ácidos, las bases, las sales y otros cuerpos susceptibles de disolverse, está absolutamente demostrado en todos los casos que estos hidratos pueden aislarse al estado de cristales, como sucede con el ácido sulfúrico, los hidratos de potasio, de bario, estroncio, etc. Los ejemplos relativos á los hidratos salinos son muy numerosos, y otro tanto sucede con muchos cuerpos orgánicos é inorgánicos de función química diferente.”

“Esto hace sospechar, si acaso estos hidratos existirán ya en las soluciones, y si se formarán otros análogos en aquellos casos en que no pueden aislarse por cristalización”.

“La mayor parte, casi todos los químicos creen, que cada disolución está realmente formada por la mezcla de una parte del disolvente libre, con otra del cuerpo disuelto combinado con el mismo disolvente, según la ley de las proporciones definidas; y esta combinación tan pronto puede formarse integralmente, y de una manera exclusiva, como parece tener lugar en el caso de los primeros límites de equilibrio entre los ácidos fuertes y el agua, ó bien puede estar formada sólo en parte, constituyendo el todo un sistema disociado, en el cual el cuerpo anhidro coexiste con el agua y su hidrato, como en el caso de las disoluciones

formadas por la mayor parte de las sales alcalinas.—Y también puede suceder que, muchos hidratos definidos de un mismo cuerpo disuelto, unos estables y otros disociados, existan á la vez en disolución constituyendo un sistema complejo de equilibrio, en el cual las proporciones relativas de cada hidrato varían con la cantidad de agua, la temperatura, y la presencia de otros cuerpos, ácidos, bases, ó sales, capaces de unirse con el agua ó con el cuerpo primitivamente disuelto.—Y puede considerarse este grado desigual de disociación de los hidratos, que es muy variable según la temperatura, como la causa ú origen de los cambios del coeficiente de solubilidad de los cuerpos disueltos.,.

Y en otra parte de su obra escribe el sabio BERTHELOT: “Cada partícula física de un hidrato salino sólido podemos imaginarla como constituida por la reunión de muchas moléculas químicas del mismo compuesto anhidro, unidas entre sí y con un cierto número de moléculas de agua.—Con esta hipótesis es fácil concebir la separación progresiva de las porciones constituyentes del sistema por la acción del disolvente, y la transformación parcial á total del cuerpo en el seno del líquido, dando origen á nuevos agrupamientos más sencillos, entre los cuales figuran *ya la sal anhidra, ya los hidratos, que es susceptible de formar.*”

Como la estática química de las disoluciones depende del estado actual de estos diversos compuestos, hidratos ó cuerpos anhidros existentes realmente en las soluciones, importa mucho poder definir este estado.,.

“La hipótesis más verosímil y la más exacta que se puede hacer respecto á este punto, consiste en admitir que la existencia y la magnitud de la tensión de disociación del agua contenida en los hidratos salinos cristalizados, mide hasta cierto punto la tensión de disociación de los mismos hidratos disueltos —Así los hidratos estables, es decir, aquellos que no ofrecen tensión sensible de disociación en el estado de cristales, son también estables en estado de disolución, en tanto que los hidratos disociables por causa de su tensión propia en el estado cristalino, parecen ser igualmente destruidos por la acción del agua., (1)•

Tomando como fundamento los hechos y razonamientos antes citados se han definido las disoluciones, diciendo que *son combinaciones químicas definidas, líquidas, inestables, en estado de disociación* (D. MENDELÉEFFE).

Disolución de los líquidos. — Cuando se ponen en contacto dos líquidos que no reaccionan sensiblemente entre sí, y se agita la mezcla, puede suceder que se separen al cabo de algún tiempo colocándose en el orden de sus densidades, como sucede por ejemplo con el agua y el mercurio, ó el agua y el aceite.

(1) Essai de Mécanique Chimique, t. II, págs. 160, 161 y 162.

Pero se observa frecuentemente, *que dan origen por su unión á un líquido homogéneo en todas sus partes, del cual es imposible separar mecánicamente los componentes primitivos.* En este caso se dice que los líquidos son miscibles, y que se han disuelto uno en otro.—Pero es necesario no confundir la disolución con la *emulsión*, en la cual no hay mas que suspensión de un líquido en otro de densidad poco diferente, á causa de la tensión superficial de las pequeñas gotas en que se divide el líquido emulsionado al agitar la mezcla.—Por virtud de dicha tensión las gotas deben considerarse como rodeadas de una membrana fina, que no las permite unirse con las que se hallan próximas.

Las proporciones en que los líquidos pueden disolverse unos en otros son muy variables. Generalmente los líquidos miscibles pueden disolverse en todas proporciones, como por ejemplo el agua y el alcohol. Pero no siempre sucede lo mismo: el agua no disuelve más que 0'01 de su peso de cloroformo, y 0,1 de éter.—Y el éter no disuelve más que $\frac{1}{15}$ de su peso de agua, etc.

Respecto á este punto, y acerca de la influencia de la temperatura en las disoluciones de los líquidos no se han hecho hasta el presente, que sepamos, investigaciones exactas.

Los trabajos más recientes y de mayor importancia que se han publicado respecto á la solubilidad recíproca de los líquidos son los de ALESEJEFF (1) y los de AIGNAN y E DUGAS (2).

La mezcla de dos líquidos parece que debiera tener un peso específico intermedio, fácil de calcular conociendo las proporciones en que entran los líquidos mezclados, pero la experiencia demuestra que en general no es así. *La mezcla se produce casi siempre con contracción, y el peso específico es, por lo tanto, superior al que nos daría el cálculo.*

Y se observa también, que la contracción varía según las proporciones de los líquidos que se hallan en contacto, presentando un *máximun* á una cierta temperatura.

(1) Annales de WIEDEMANN, t. XXVIII, p. 305.

(2) Comptes RENDUS, t. CXXIV y CXXV, p. 488—489—Octubre 4—1897.

La manera de practicar la disolución de los líquidos usuales es muy sencilla: basta ponerlos en contacto de un vaso apropiado y agitar después la mezcla.

Algunas veces se producen fenómenos singulares al poner en contacto líquidos miscibles, cuya causa es desconocida.

Si sobre una placa de porcelana humedecida con agua, se vierte una gota de alcohol, el agua es repelida con movimientos violentos, que pueden hacerse sensibles proyectando un polvo fino cualquiera sobre el líquido.—Y PERSON ha observado también acciones singulares entre otros líquidos.

Disolución de los gases (1).—La disolución de los gases en los líquidos *se practica haciendo pasar con lentitud el gas á tra-*

(1) No solo los líquidos pueden absorber gases, sino que también los sólidos en condiciones convenientes los absorben en proporción considerable. Este fenómeno ha sido estudiado primero por GRAHAN y le denominó *oclusión*.

La oclusión puede manifestarse cualquiera que sea el estado del sólido, pero es notable sobre todo cuando presenta numerosos poros aparentes, ó se halla muy dividido.

Entre los muchos ejemplos que pueden citarse indicaremos los siguientes: un volumen de cloruro argéntico ocluye 320 volúmenes de amoniaco á la temperatura de 15°.—Un cilindro de hierro de 500 gramos de peso, teniendo un volúmen de 64 cm³, absorbe á 800° muy cerca de 45 cm³ de hidrógeno, y 7 ú 8 veces más de óxido de carbono.—Cada cien volúmenes de musgo de platino condensan 250 de oxígeno, y el carbón de madera apagado en el mercurio ocluye por cada volúmen 90 de amoniaco; 35 de ácido clorhídrico; 57 de sulthídrico; 40 de protóxido de nítrógeno, etc.

Según las observaciones de JOULIN hay cierto paralelismo entre la absorción por el carbón, la solubilidad en el agua, y la propiedad de ser ó no olorosos los gases.

Un ejemplo que se cita siempre al estudiar la oclusión es el paladio, que aun estando forjado absorbe 650 veces su volúmen de hidrógeno. Pero en este caso el fenómeno se complica: se trata de una verdadera combinación química.

De una manera general puede afirmarse, que la cantidad de gas que se condensa por un sólido, disminuye con la temperatura; y á una misma temperatura aumenta proporcionalmente á la presión (JOULIN).—Si fuera una mezcla gaseosa la que se pone en contacto del sólido, cada gas se absorbería como si estuviese solo y á la presión parcial que le corresponde.

Los gases ocluidos adquieren mayor facilidad para ciertas reacciones químicas ó muestran mayor energía, lo cual se atribuye á la gran cantidad de calor que se desprende al condensarse los gases.

El cloro condensado por un trozo de carbón se une con el hidrógeno en la oscuridad; y el sulfhido hídrico ocluido por el mismo cuerpo, se transforma á la

vés del disolvente durante un tiempo más ó menos largo. Pero en condiciones determinadas de temperatura y de presión, un volumen dado de un líquido no puede disolver una cantidad cualquiera de gas.—Cuando la masa de éste que se ha disuelto llega á un cierto valor, la disolución no continúa, y se dice que está saturada (1).

Generalmente se expresa la solubilidad de los gases, enunciando los volúmenes de éstos 0° y 760^{mm} que se disuelven en 100 volúmenes de agua.—Y se observa, que los gases fácilmente liquidables por enfriamiento ó por compresión son más solubles que los que se liquidan difícilmente. Así 100 volúmenes de agua no disuelven más que 2 volúmenes de nitrógeno é hidrógeno, 4 de oxígeno y 3 de óxido de carbono, porque todos estos gases son difícilmente liquidables.—Y en cambio se disuelven 180 de gas carbónico, 437 de sulfhido hídrico, etc.

La solubilidad de los gases está sujeta á las leyes siguientes:

1.^a—*A una misma temperatura y presión el peso de un gas disuelto en un líquido es proporcional al del disolvente.*

2.^a—*A la misma temperatura el peso del gas disuelto en una cierta cantidad de un líquido es proporcional directamente á la presión que ejerce el gas no disuelto en el momento de la saturación.*

Esta ley llamada de HENRY-DALTON es aplicable sólo á los gases poco solubles en el agua, y sirve para explicar por qué los líquidos abandonan completamente en el vacío los gases que han disuelto, cuya propiedad se utiliza en Análisis Química. Y tam-

temperatura ordinaria en presencia del oxígeno del aire, en agua, ácido sulfuroso y azufre.

El musgo de platino produce en frío la unión directa del oxígeno é hidrógeno, la del hidrógeno y nitrógeno, etc.

Las acciones de este género pueden servir para explicar los efectos de la esponja de hierro propuesta por BICHOF para purificar las aguas, y las inflamaciones espontáneas de los cuerpos muy divididos, ya que estén flotantes en la atmósfera ó acumulados en grandes cantidades en un punto cualquiera.

(1) Se llama coeficiente de solubilidad de un gas, la cantidad de éste medido á 0° y 760 mm de presión, que puede absorber un volumen del líquido á esa misma presión. El aparato que se emplea para determinar éstos coeficientes es el absorcómetro de BUNSEN.

bién explica esta ley, por qué el agua saturada de un gas á una cierta presión deja libre una parte de aquel cuando disminuye.

Como la generalidad de las leyes relativas á los gases, ésta no es más que aproximada: el gas carbónico es, según WROBLEWSKI, una excepción; y ROSCOE ha demostrado que el amoníaco á bajas temperaturas se encuentra en el mismo caso.

A veces se observa que cierto volumen de un líquido saturado de un gas á una presión y temperaturas determinadas, no desprende al descender aquella el exceso de gas que contiene, y entonces se dice que la solución está *sobresaturada*.

El estado de sobresaturación de las soluciones gaseosas, que sólo se presenta con los gases muy solubles, explica muchos fenómenos químicos.—El gas en exceso que tienen los líquidos en éste caso, se desprende al introducir un cuerpo pulverulento ó poroso. (Experiencias de Thomlimson).

3.^a—*La solubilidad de los gases disminuye al paso que la temperatura aumenta.*

De esta ley se deduce, que calentando una solución de un gas este debe desprenderse, y generalmente sucede así. Fundándose en esta observación los Químicos valoran la cantidad de los gases disueltos en un líquido calentándole hasta la ebullición.—Así es, por ejemplo, como se determina la cantidad de aire contenido en las aguas potables.—Y para ciertos gases el desprendimiento total se termina antes de la ebullición del líquido, como sucede con el amoníaco que ya á 60° se desprende completamente.

Pero la acción del calor no es siempre tan completa. Se observa que la solución del gas clorhídrico á 120° retiene todavía el 20 por 100 próximamente del ácido.

4.^a—*La solubilidad de un gas que se encuentra mezclado con otros gases depende, no de la presión total de la mezcla, sino de la porción de la presión total que ejerce en ella el volumen del gas que se considera.*

Esta ley llamada de la *presión parcial* es de una gran importancia por sus consecuencias.

Aplicada al aire, que en 100 volúmenes contiene 78 de nitrógeno, 21 de oxígeno y 0,05 de gas carbónico, tendremos que la disolución de estos cuerpos en el agua se hará para el nitrógeno á la presión parcial de $\frac{78 \times 760}{100}$ igual á 600 mm próximamente, siendo la presión atmosférica de 760; la disolución del oxígeno á la de $\frac{21 \times 760}{100}$ igual á 160 mm; y la del gas carbónico á $\frac{0,05 \times 760}{100}$ igual á 0,4 mm.

Así se comprende por qué la cantidad de oxígeno disuelto en el agua es mayor que la de nitrógeno.

El cálculo de la cantidad de cada uno de estos cuerpos que se hallan disueltos, no presenta dificultad alguna.

Suponiendo que la disolución se haga á 0° y 760 mm de presión, como á esta temperatura y presión 1 cm³ de agua disuelve 0^{cc},0203 de nitrógeno, 0,0411 de oxígeno, y 1,8 de gas carbónico, á las de 600 mm, 160 mm y 0,4 mm (presiones parciales de estos gases en la mezcla) disolverá

$$0,0203 \times \frac{600}{760} = 0^{cc},0160 \text{ de nitrógeno.}$$

$$0,0411 \times \frac{160}{760} = 0^{cc},0086 \text{ de oxígeno.}$$

$$1,8 \times \frac{0,4}{760} = 0^{cc},00095 \text{ de gas carbónico.}$$

Resulta por tanto que en 100 cm³ de agua hay 1^{cc},60 de nitrógeno, 0^{cc},86 de oxígeno, y 0^{cc},95 de gas carbónico.

Y la composición centesimal del aire disuelto es de 62 de nitrógeno, 34 de oxígeno, y 4 de anhídrido carbónico.

Esta noción de la *presión parcial* de los gases tiene gran importancia por sus aplicaciones á la fisiología de la respiración.

Precipitación.—Esta operación *consiste en hacer pasar al estado de cuerpo insoluble, generalmente sólido, un elemento ó un compuesto que se encuentra disuelto.*—Decimos *generalmente sólido*, porque en algunos casos el precipitado es líquido,

como cuando se deposita el mercurio al estado metálico por reducción de alguno de sus compuestos.

Se distingue de la *cristalización*, porque casi siempre el tránsito del cuerpo disuelto al estado sólido, es rápido.

El reactivo ó agente que produce la precipitación se llama precipitante, y el cuerpo que se separa precipitado. Y debemos advertir que es indiferente que vaya al fondo del vaso, que nade en el líquido, ó ascienda á la superficie.

Se dice que hay sólo enturbiamiento, cuando es muy pequeña la cantidad del precipitado, y sus partículas son tan ténues que permanecen en suspensión en el líquido perdiendo éste su transparencia.

Esta operación se practica en tubos de ensayo, en matraces, cápsulas de porcelana, vasos de ERLÉNMEYER, etc., ya en frío, ya en caliente.

La *precipitación puede hacerse* ó producirse de diferentes modos.

1.º—Mediante *reactivos sólidos* (precipitación de los metales de sus disoluciones salinas por otros libres); *líquidos* (precipitación del plomo por el ácido sulfúrico); y *gaseosos* (precipitación del bismuto por el sulfhido hídrico).

2.º—Mediante *agentes físicos* como la *electricidad* (precipitación eléctrica de los metales), el *calor* (separación del hidrato crómico en solución alcalina), la *luz* (precipitación del fósforo disuelto en sulfuro de carbono).

3.º—Por *modificación del disolvente*, como en la precipitación del sulfato cálcico en solución acuosa, por la adición de alcohol, ó la del alcanfor disuelto en alcohol, por adición de agua.

La precipitación es generalmente inmediata, pero á veces tarda en producirse, ó no es completa sino después de algún tiempo.

La concentración de los líquidos tiene mucha importancia, pero no se puede dictar una regla general porque en cada caso es necesario emplear una diferente. Esto no obstante, puede afirmarse *que en ninguno debe ser la solución que se va á precipitar demasiado diluida, porque los cuerpos no son absolutamente insolubles.*

Cuando es necesario precipitar completamente los cuerpos disueltos, se hace preciso saber si se ha agregado el reactivo en cantidad suficiente. —Para averiguarlo se filtra una pequeña porción del líquido, ó se deja aclarar por reposo durante algún tiempo, y después se agregan al que sobrenada algunas gotas más del reactivo, y si se forma un nuevo precipitado la cantidad adicionada es insuficiente. Otras veces para saber el término de la precipitación se hace uso de reactivos coloreados, y de reacciones químicas especiales.

La agitación favorece la formación de los precipitados cristalinos y la aglomeración de otros.

Y, por último, el calor en unos casos es perjudicial (precipitación del cloroplatinato potásico) y otras conveniente (precipitación de los arseniatos por el licor molíbdico); pero generalmente favorece la precipitación.

Para recoger pequeñas cantidades de precipitados, es muy cómodo el medio propuesto por el catedrático de la Universidad de Barcelona, D. JOSÉ CASARES GIL en sus *Elementos de Análisis Química* (1). Consiste en emplear largos cuentagotas de vidrio, con los cuales se puede conseguir que ascienda en el interior de éstos una porción del precipitado, mediante la aspiración producida al dilatarse el tubo ó pelota de goma que llevan en un extremo y que se comprime con los dedos antes de introducir la otra extremidad afilada del tubo de vidrio en el líquido que se halla en contacto inmediato con dicho precipitado.

La precipitación puede tener por objeto la investigación cualitativa de un cuerpo disuelto en un líquido, reconociéndose su presencia por el exámen de las propiedades físicas y químicas del precipitado; otras veces nos proponemos valorar una substancia disuelta que se precipita y pesa, ya en estado libre ó en combinación bien definida; frecuentemente se emplea para la separación de varias especies químicas mezcladas, como en el caso de una análisis inmediata; y, por fin, también puede servir para obtener un cuerpo sólido en un estado de división considerable.

(1) Dr. D. JOSÉ CASARES GIL.—*Elementos de Análisis Químico*, página 11,—Barcelona, 1897.

El procedimiento de *precipitación fraccionada*, utilizado en análisis inmediata, *consiste en someter los cuerpos disueltos á la acción del reactivo ó agente precipitante, empleándole de modo ó en cantidad insuficiente para que la precipitación no sea total.*

Las sustancias disueltas que forman con el reactivo los compuestos más insolubles en las condiciones en que se opera, se precipitan primero, y después las restantes en el orden de sus solubilidades.—Y recogiendo por separado todos estos precipitados parciales, se consigue la separación total de los cuerpos mezclados.

Y por último: cuando el precipitado es cristalino, el exámen microscópico de los cristales puede ser de grande utilidad á los Químicos en ciertas análisis cualitativas.

Decantación.—Esta operación *tiene por objeto separar un precipitado del líquido en que se ha producido ó con que se halla en contacto*, bien empleando un sifón, ó mediante un tubo de vidrio que se introduce en aquel hasta cierta altura, y por el otro extremo comunica con una trompa; ó también *inclinando simplemente la vasija que contiene las sustancias, de modo que se vierta el líquido claro sobrenadante sin poner en movimiento el sólido que está en el fondo.*

Cuando se ejecuta de esta última manera, se engrasa con sebo ó vaselina el borde del vaso, y se dirige el chorro del líquido mediante una varilla de vidrio mojada, sobre la cual se apoya dicho borde.—De este modo el líquido se desliza á lo largo de la varilla, y se evita que escurra por las paredes exteriores de la vasija que le contiene.

Cuando el líquido se decanta sobre un filtro, y es preciso interrumpir la operación por algunos momentos, se debe evitar todo movimiento rápido del vaso á fin de no remover el cuerpo sólido sedimentado.

Filtración.—Esta operación, que es una de las que con más frecuencia se realizan en los laboratorios, *tiene por objeto separar un cuerpo sólido, generalmente un precipitado, del líquido con que se halla en contacto mediante una substancia porosa y permeable al través de cuyos poros pasan fácilmente los líquidos, reteniendo las*

substancias sólidas aun cuando se encuentren muy divididas.—El cuerpo poroso que retiene el sólido se llama *filtro*, y el líquido que pasa, *filtrado*.

Los filtros unas veces son de lienzo ó tejidos de lana, y otras de vidrio hilado (lana de vidrio), arena, carbón, porcelana porosa, areniscas, etc., pero en los laboratorios los que se usan más son los de papel y los de asbesto purificado.

Los de papel son de dos clases, según que se destinen sólo á recoger los cuerpos sólidos, ó á separar exclusivamente los líquidos para utilizarlos con un fin determinado.

En el primer caso se hacen sin pliegues, formando con el papel un cono regular que se adapta á un embudo de vidrio de los llamados alemanes; y en el segundo se hace el filtro muy plegado para que al desarrollarle sobre un embudo ordinario, de forma también cónica, solo toquen con las paredes de éste los ángulos exteriores del filtro.

La manera de plegar los filtros se aprende solo prácticamente en los laboratorios.

El papel de filtro debe ser sin cola, y con cierto grado de porosidad para que no le atraviesen los precipitados más finos, y que los líquidos pasen rápidamente.—Debe estar formado de celulosa pura, completamente exento de substancias minerales, si ha de destinarse á operaciones analíticas, y por calcinación no debe dejar residuo.

Esta última condición no la reúnen generalmente los papeles comerciales.

El papel de filtro ordinario, de buena calidad (marca Munktell), contiene sílice, cal, magnesia, alúmina, óxido férrico, manganeso-mangánico, indicios de óxido de cobre, potasa y sosa, anhídrido sulfúrico, fosfórico y algo de cloro.

La presencia del hierro en el papel de filtro se reconoce fácilmente humedeciéndole con ácido clorhídrico diluido, y vertiendo después sobre él una solución también diluida de ferrocianuro potásico; el papel adquirirá una tinta azul bien manifiesta.

Para los análisis delicados, y sobre todo para las operaciones cuantitativas, es preciso emplear papel purificado.—Esta

purificación se hace macerándole con ácido clorhídrico diluido ($D = 1,05$) durante 6 horas, y lavándole después con agua pura hasta que esta no precipite con el nitrato de plata.

Este papel no da más que $0,37$ próximamente de cenizas por cada decímetro cuadrado, y están constituidas casi exclusivamente de sílice.

Se llega á purificar el papel completamente, sometiéndole á la acción del ácido fluorhídrico, que tiene la propiedad de disolver la sílice y silicatos.

El papel así purificado deja $0,10$ á $0,20$ de residuo de incineración por cada decímetro cuadrado.

En el comercio se encuentra actualmente papel purificado por los ácidos clorhídrico y fluorhídrico (SCHLEICHER ET SCHÜLL DE DÜREN), así que no insistimos más sobre este punto.

Los embudos que se emplean en esta operación, también deben reunir ciertas condiciones. — Para filtrar líquidos muy volátiles se emplean aparatos especiales como el de RIOUFFE; y para la filtración de las grasas es uno de los más sencillos el embudo de José, generalmente de hojadelata y con doble pared, estando destinado el espacio que queda entre éstas, para contener un líquido caliente que mantenga fundida la grasa que se desea filtrar.

Los de vidrio, que son los más empleados en los laboratorios de análisis, están formados por un cono de 60° , que se estrecha bruscamente, y se prolonga en un largo tubo de 3 á 5 mm. llamado pico del embudo.

Cuando las sustancias filtrantes son minerales, como por ejemplo el asbesto purificado mediante el ácido clorhídrico, se hace uso de los *tubos-filtros*, ó mejor del *crisol de GOOCH*, que es de platino y tiene en el fondo un gran número de pequeños agujeros, sobre el cual se vierte la pasta de asbesto puro hecha triturando con agua esta sustancia en un mortero.

Este crisol presenta la ventaja sobre los tubos-filtros, de permitir la calcinación inmediata en el mismo aparato, de la sustancia recogida por filtración.

Las reglas principales para efectuar ésta operación son las siguientes:

1.^a—El filtro debe adaptarse bien á las paredes del embudo variando la abertura del cono de papel si fuere necesario, y dejando solo libre la punta de éste.—Se humedece con agua pura antes de comenzar la operación, y se comprimen ligeramente con el dedo todos los sitios en que haya quedado aire aprisionado.

2.^a—El borde del filtro debe estar por lo menos 6 ú 8 mm. más bajo que el del embudo. Esta condición es necesaria para poder lavar convenientemente el filtro y la substancia recogida.

3.^a—La filtración no debe comenzarse sino cuando el líquido esté claro, decantándole cuidadosamente y dirigiendo el chorro mediante una varilla de vidrio contra las paredes del filtro, pero no directamente sobre el fondo; y después que ha filtrado todo el líquido se vierte sobre aquel con los mismos cuidados la substancia sólida.

Para recoger el resto del precipitado adherido al vaso, se dirige un chorro de agua pura sobre las paredes de éste, y con el fin de reunir las últimas porciones se hace uso de una varilla de vidrio, cuya extremidad se halla recubierta con un trozo de tubo de caucho de 15 á 20 mm. de largo, ó mejor se emplea el *policeman* de los ingleses, ó una pluma á la cual se han arrancado las barbas salvo en una longitud de 12 á 15 mm., recorciéndolas de modo que tengan 3 ó 4 mm. de cada lado.

A veces la filtración es muy lenta y los medios que se emplean en estos casos para acelerarla son muy variados.—Algunos de aquellos consisten en emplear un doble filtro, en aumentar la presión exterior como en los filtros-prensas industriales, ó en disminuir la interior mediante las trompas ó el tubo PRICARD, etc.

Si en una operación analítica cuantitativa, se va á utilizar solo el filtrado, se puede operar sobre un volumen conocido de este, habiendo determinado antes el de todo el líquido después de agitarle para hacerle homogéneo.—Y el resultado del análisis se multiplica por la relación entre el volumen total del líquido conteniendo el precipitado, y el del filtrado que se ana-

liza.—Así no es necesario esperar la filtración total y se evitan los lavados.

Coagulación.—Cuando la filtración *tiene por objeto clarificar los líquidos separando los cuerpos que los enturbian*, á veces es ventajoso operar por *coagulación empleando ciertas substancias que se disuelven en dichos líquidos, y que después por medios químicos ó por la acción del calor pasan al estado sólido, arrastrando al sedimentarse las substancias que se encuentran en suspensión.*

Así se clarifican, por ejemplo, muchos zumos vegetales, no siendo necesaria la adición de substancia alguna coagulante de la albúmina que naturalmente contienen, pues basta calentarlos á unos 70° para que este fenómeno se produzca; y en el caso de que no pudiera emplearse el calor, se haría uso del cloroformo en frío ú otros reactivos adecuados.

Loción.—Esta es una operación que *tiene por objeto privar á un cuerpo sólido, generalmente un precipitado, del líquido con que ha estado en contacto ó en que se ha producido, conteniendo otras substancias disueltas.*

En análisis se practica casi siempre la precipitación seguida de filtración, para separar los cuerpos ó grupos de cuerpos precipitables, de los no precipitables que permanecen disueltos.—Es necesario, por tanto, para que la separación sea completa, lavar bien el precipitado con el fin de eliminar toda la parte líquida que le impregna.

Esta operación *puede efectuarse por decantaciones sucesivas agregando agua pura al precipitado retenido en el mismo vaso en que se ha formado, agitando, dejando reposar, y vertiendo el líquido claro sobrenadante.*

Repetiendo varias veces la operación se consigue eliminar todas las substancias extrañas, pero siempre hay alguna pérdida del cuerpo sólido.

La operación *se practica generalmente combinando la decantación y la filtración*, vertiendo los líquidos en un filtro, que retiene las partículas del sólido que hayan podido arrastrar, y, por fin, recogiendo todo el precipitado sobre el mismo, y lavándole cuidadosamente.

Para hacer el lavado de los precipitados sobre los filtros se emplea el frasco llamado lavador, con el cual se dirige un chorro de agua destilada, ó de otro líquido como el alcohol, éter, etc., sobre el filtro y sobre el precipitado, de manera que se separe por desalojamiento la solución que los impregna, reuniendo si es posible la substancia lavada en el fondo del filtro.

Cuando se emplea el papel como substancia filtrante, es preciso dirigir circularmente el líquido de loción sobre el borde de aquel, descendiendo del mismo modo, y poco á poco, hasta el fondo.

El lavado se termina, cuando las últimas partes del filtrado no presentan indicios de las substancias que han de separarse por loción. Para reconocer el término de las lociones se recogen 1 ó 2 cm³ del agua del lavado en una copa de ensayos, y con un reactivo apropiado se investiga si se han eliminado ó no las substancias que se buscan.

El aparato de loción ó *frasco lavador* antes citado, que se emplea generalmente en los laboratorios, consiste en un matraz de vidrio, de capacidad generalmente de $\frac{1}{2}$ ó $\frac{3}{4}$ de litro cuando ha de contener agua destilada, y de $\frac{1}{4}$ á $\frac{1}{2}$ litro cuando ha de llenarse de alcohol, éter, etc. Está provisto de un tapón de cau-chú con dos agujeros atravesados por dos tubos también de vidrio, uno de los que se dobla, formando un ángulo de 60°, en el extremo que se halla fuera del matraz, y el otro extremo, ligeramente encorvado, entra hasta el fondo del mismo.

El segundo tubo, que es más pequeño, se dobla formando un ángulo suplementario de aquél (120°), y penetra muy poco en el aparato una de las dos ramas de que consta.

El primero de los dos tubos citados lleva en la extremidad de la rama encorvada, que está fuera del matraz, un pequeño tubo adicional, afilado, también de vidrio, que es por el que sale el líquido, estando unido con la antedicha rama mediante un trozo de tubo de cau-chú de 5 á 6 cm.—En vez del tubito adicional afilado que antes hemos dicho, puede adaptarse otro imaginado por BÜNSÉN, que no es tan frágil.

La longitud de estos pequeños tubos de salida del líquido debe ser tal, que sosteniendo el operador el frasco de loción

por el cuello mediante el pulgar, el anular y el meñique, pueda colocar el tubito adicional entre el índice y el medio, y dirigirla convenientemente.

Y la longitud del tubo que sirve para la insuflación, y, por tanto, para hacer salir el líquido del matraz: debe regularse de modo que el operador pueda ver con claridad el chorro de líquido que sale por la extremidad afilada en que termina el otro tubo.

Si el líquido de loción ha de emplearse caliente, se recubre el cuello del matraz con un tubo de cauchú, ó se arrolla sobre él un cordel grueso que permita cogerle sin quemarse.

Desecación.—Esta operación *tiene por objeto eliminar más ó menos completamente el agua que los cuerpos poseen.*

Se realiza de diferentes maneras, según el fin que nos proponemos, y la naturaleza de las substancias sobre que se opera.

De una manera general diremos, que *la desecación puede efectuarse en frío ó en caliente, en presencia del aire ó fuera del contacto de éste.*

Si lo que deseamos es solo separar el agua interpuesta entre las partículas por ejemplo de una sal efflorescente, sin que pierda la de cristalización, no se puede operar más que comprimiéndola entre papeles absorbentes, renovándolos hasta que permanezcan absolutamente secos en los puntos que ha estado el contacto con la sustancia.

Más generalmente se practica la desecación estendiendo el cuerpo reducido á polvo sobre un obturador, ó colocándole en una cápsula de fondo plano, é introduciéndola en un desecador como los de FRESSENIUS, SCHEIBLER, HEMPEL, etc.

El de HEMPEL, que es el mejor de los conocidos hasta ahora, está constituido por un vaso cilíndrico de vidrio, cuya tapa contiene en un canal circular interior ácido sulfúrico concentrado ó cloruro cálcico.—La cápsula con la substancia se coloca en el fondo del vaso, y los vapores acuosos son absorbidos en la parte superior por los cuerpos desecantes antedichos.

Si se necesita un desecador de grandes dimensiones se recurre á una campana de bordes esmerilados, con la cual se cubre

la cápsula conteniendo la substancia que se va á desecar y un recipiente conteniendo ácido sulfúrico, colocadas entrambas vasijas sobre una placa de vidrio deslustrado.—Muchas substancias orgánicas é inorgánicas pueden desecarse de esta manera.

Cuando el contacto del aire altera los cuerpos, se desecan operando en el vacío seco.—Basta para ésto hacer uso de un desecador resistente, que pueda cerrarse de modo que no penetre el aire en su interior, y provisto de una llave mediante la cual se pone en comunicación con una trompa ú otro aparato para hacer el vacío.

Si es pequeña la cantidad de substancia sobre que operamos, se coloca en el interior de un tubo de vidrio, á través del cual se se hace pasar una corriente de aire, ó de otro gas (hidrógeno, anhídrido carbónico, gas del alumbrado, etc.) perfectamente desecados.—Por este medio se consigue también la desecación rápida de muchos cuerpos.

Si los medios indicados son insuficientes es preciso recurrir á la acción del calor.

Cuando la desecación en caliente se ha de practicar á una temperatura diferente de 100°, se coloca la substancia en una estufa seca provista de un termómetro y un regulador de temperaturas.

Si se ha de realizar á 100°, se emplea una estufa con agua como por ejemplo la de GAY-LUSSAC, dando por terminada la operación cuando el cuerpo no pierde más de peso.

Se puede también operar con una corriente de gas seco como en el caso de la desecación en frío; y, por último, si el producto de la desecación es fijo é inalterable á una alta temperatura, se priva de humedad al cuerpo por calcinación.

Calcinación.—Oxidación aerotérmica.—Escorificación.—Incineración—La *calcinación* que precede casi siempre á la pesada de los precipitados en análisis cuantitativa, *tiene por objeto en la mayor parte de los casos, separar de un compuesto sólido por la acción de una temperatura alta los componentes volátiles de los que son fijos en las condiciones que se opera.* Así por ejemplo, cuando se calienta al rojo el carbonato de calcio y deja como residuo la cal, se dice que se ha efectuado una calcinación

Y se dá el mismo nombre á la calefacción al rojo del pirofosfato magnésico con desprendimiento de agua y amoniaco; á la del oxalato cálcico con eliminación de óxido de carbono y transformación en carbonato; á la de los hidratos con desprendimiento de agua; y á la de los sulfuros, arseniuros, antimoniuros, etcétera, con pérdida de azufre, arsénico, antimonio, etc.

Pero no siempre se descompone el cuerpo al someterle á una alta temperatura, y ésta no obstante, se llama calcinación. En efecto: algunas veces se calcinan las substancias para que sean frágiles (cuarzo, piedras duras); otras para darles cohesión y hacerlas menos atacables por los reactivos (arcillas); y frecuentemente para in-solubilizarlas (óxidos recocidos).

En el caso que el oxígeno del aire tome parte en las transformaciones de las substancias infusibles al calcinarlas, la oxidación aerotérmica que se produce ha recibido el nombre francés de grillage (tostación, enrejadura).

Si durante la calcinación se funden los cuerpos y se oxidan aquella recibe el nombre particular de escorificación.

Y, por último: se denomina *incineración*, cuando por efecto del calor se eliminan de las substancias todos los cuerpos combustibles, dejando sólo un residuo mineral ó cenizas (1).

La calcinación de los cuerpos se hace en los laboratorios ordinariamente, empleando cápsulas, crisoles de porcelana, de plata, de platino ó de níquel puro, y hasta en tubos de vidrio poco fusible, según la naturaleza de las substancias. Los crisoles tienen la forma de un cono truncado, siendo su base la menor del cono.—Los crisoles de platino se emplean más que los de plata y níquel.

Los de plata no sirven sino cuando la calcinación se hace á la temperatura del rojo obscuro. Se recurre á los crisoles de porcelana siempre que los cuerpos atacan el platino, la plata ó el níquel.

(1) Cuando al calcinar una substancia no experimenta otras transformaciones que un *reblandecimiento ó principio de fusión*, que hace que se suelden entre sí los diferentes trozos ó porciones separadas de aquella, los Químicos franceses designan esta operación con la palabra *fridre*.

Se calientan sosteniéndolos mediante un triángulo hecho con pequeños tubos de pipa, ó de porcelana porosa, reunidos por un alambre fuerte de hierro, cuyo triángulo se coloca sobre un soporte anular metálico, debajo del cual está el foco calorífico, que es generalmente un mechero de BUNSEN.

Cuando se emplean los crisoles de platino es preciso tener cuidado de no calentar sustancias que ataquen el metal, como por ejemplo las que dejan libres los metales pesados, ni los álcalis cáusticos, ni cuerpos que produzcan cloro, bromo, iodo, fósforo ó silicio.

Tampoco deben calentarse directamente con una llama brillante de gas, ni sobre carbón. Y por las mismas razones no deben sostenerse sinó con un triángulo hecho de hilo grueso de platino, ni manejarlos, cuando están calientes, con las pinzas ordinarias, sino empleando las que tienen los extremos del mismo metal.

Cuando se hace uso de los crisoles de porcelana, hay que evitar un enfriamiento demasiado brusco para impedir la rotura de aquéllos.

Si el cuerpo sometido á la calcinación debe calentarse en una atmósfera especial, se emplea el crisol de ROSE que tiene en la tapa un orificio, por el cual penetra la extremidad encorvada de un tubo delgado de porcelana que sirve para conducir el gas destinado á espulsar el aire, y que á veces actúa también químicamente sobre la substancia.

Para los ensayos industriales se emplean crisoles de tierra refractaria ó de hierro, calentados en hornos especiales.

Si lo que se desea producir es una oxidación aerotérmica ó grillage, se hace uso generalmente de unas vasijas de arcilla con el fondo plano, menos altas que los crisoles; y para la escoriación nos servimos de los llamados escorificadores.

Destilación.—Es una operación que tiene por objeto separar las sustancias líquidas volátiles de las que son fijas ó menos volátiles (sólidos disueltos ó líquidos mezclados), recogiendo en una vasija apropiada los vapores condensados. Está fundada en la propiedad que tienen las sustancias volátiles de pasar al estado aeriforme y condensarse después por enfriamiento.

Los aparatos que se emplean para esta operación constan siempre de una parte en que los líquidos pasan á vapores, otra en que se condensan, y por último el recipiente en que se recogen.

Una retorta de vidrio en comunicación directa con una ó dos alargaderas también de vidrio, y un recipiente de la misma substancia enfriando convenientemente, pueden servir para efectuar la destilación de los líquidos.

Las vasijas que se condensan y recogen los líquidos destilados, llevan una tubuladura provista de un tubo largo para dar salida á los vapores no condensados, circunstancia que no debe olvidarse para evitar la rotura del aparato en el caso de adquirir aquellos una fuerte tensión.

Cuando los líquidos son muy volátiles se sustituye la alargadera común por la de LIEBIG, que no permiten el paso de vapores sin condensar.

Los llamados alambiques se usan para la destilación de grandes cantidades de líquidos. — El que se emplea en los laboratorios es metálico y consiste en una especie de caldera, generalmente de cobre denominado cucúrbita, en la que se coloca el líquido que se va á destilar, de un capitel de forma esférica, que lleva soldado un tubo largo de forma cónica ó cilíndrica también de cobre; y por fin un serpentín de estaño, que es un tubo arrollado en espiral, encerrado en un gran cilindro metálico lleno de agua fría, y que tiene un orificio inferior lateral por donde sale la extremidad de dicho tubo, debajo de la cual se coloca el recipiente.

Los vapores que se producen cuando se calienta el líquido de la cucúrbita ascienden hasta el capitel, van por el tubo hasta el serpentín rodeado de agua fría, y allí se condensan recogándose el líquido nuevamente formado en el recipiente que está debajo de la extremidad de dicho tubo.

Para condensar completamente el vapor, es preciso renovar con frecuencia el agua del depósito en que está sumergido el serpentín, y para esto se hace llegar, mediante un tubo largo de metal, el agua fría al fondo del refrigerante, en tanto que la caliente menos densa se eleva y se vierte por un tubo dispuesto al efecto.

La calefacción del líquido de la cucúrbita puede hacerse á fuego directo, ó bien introduciendo en dicha vasija otra metálica, cilíndrica y de menor diámetro, que se llama baño de maría, la cual se sostiene, mediante un anillo exterior próximo á la extremidad abierta, sobre la boca de la caldera, y se adapta también por su borde al capitel.

El líquido que se ha de destilar se coloca en esta vasija adicional, y en la cucúrbita se pone agua que se hace hervir, para lo cual no conviene olvidar que es preciso tener abierto un pequeño tubo que lleva esta parte del alambique, para dar salida á los vapores acuosos.

Si el aparato destilatorio fuese de vidrio se puede calentar á fuego desnudo, ó introduciendo la retorta ó el matraz en un baño maría, de arena, de aceite, etc., según la temperatura que se desee obtener.

Tanto la manera de aplicar el calor como la elección del aparato destilatorio están supeditados á la naturaleza de los líquidos que han de destilarse.

Si son alterables por la acción del aire se llena el aparato de hidrógeno, nitrógeno, gas carbónico, etc.

Algunas substancias que tienen puntos de ebullición muy próximos al de descomposición, como sucede con muchas esencias, se destilan en una corriente de vapor acuoso.

Cuando hay varios líquidos mezclados que se diferencian poco por sus puntos de ebullición y se alteran por el calor, es necesario operar é presión reducida, para lo cual se pone el aparato en comunicación con una trompa.

Para separar, en los laboratorios, líquidos desigualmente volátiles se emplean las destilaciones fraccionadas.

Sometiendo á la acción del calor en un aparato destilatorio una mezcla homogénea de varios líquidos, los primeros que pasan son los más volátiles. Y siguiendo las indicaciones de un termómetro, se pueden separar en muchas partes los productos de la destilación, y aislar los diversos líquidos contenidos en la mezcla primitiva reuniéndolos en recipientes distintos. Pero en realidad no es suficiente una destilación con un simple aparato,

compuesto de retorta, alargadera y recipiente, para efectuar la separación indicada, porque los líquidos menos volátiles que debían destilar al final de la operación son arrastrados al principio por las burbujas de las más volátiles.—Estas últimas están saturadas de los vapores de los primeros cuerpos, y hasta puede suceder que los líquidos menos volátiles pasen en las primeras porciones del destilado si están en pequeña proporción.

Y aun cuando la proporción del líquido menos volátil no sea menor que la del más volátil, puede llegar á ser imposible su separación en un aparato destilatorio ordinario. Supongamos que en una burbuja de vapor del cuerpo más volátil exista el del que lo es menos, con la tensión correspondiente á la máxima que corresponde á la temperatura á que se opera la ebullición de la mezcla.—Los pesos de los dos vapores contenidos en la burbuja son proporcionales á las tensiones máximas de los dos líquidos, á la temperatura de ebullición, y también de su densidad.

Pero las densidades de estos son sensiblemente constantes, y las tensiones varían con la temperatura, según leyes diferentes para los dos líquidos, dependiendo también de su proporción. Es, por consiguiente, imposible calcular de una manera exacta cual debe ser la composición de las primeras porciones destiladas, variando esta de una manera compleja al paso que la temperatura y la proporción de los líquidos en la retorta.

MR. BERTHELOT ha comprobado, sometiendo á la destilación una mezcla de alcohol hirviendo á 78° , y de sulfuro de carbono á 46° , que haciendo variar las proporciones de los dos líquidos puede obtenerse en las primeras partes del destilado, ya un exceso de sulfuro de carbono, ó ya de alcohol.—Y además, que existe una mezcla constituida por ciertas proporciones de los dos líquidos componentes que no se excinde por dilatación, presentándose generalmente este caso cuando el producto de la tensión del vapor por la densidad es la misma para los diferentes líquidos reunidos.

Estas consideraciones muestran, que no siempre se pueden separar completamente por una simple destilación los líquidos

volátiles mezclados, y que los productos deben ser sometidos á nuevas destilaciones y fraccionamientos.

Pero aunque esto se haga, en muchos casos no se consigue la separación.

Para remediar tales inconvenientes se emplean aparatos especiales, siendo uno de los usados el dado á conocer por WURTZ, que consiste en un tubo largo, vertical provisto de dos ó tres esferas, que se adapta por su parte inferior al matraz ó retorta en que se hace hervir la mezcla. El vapor le atraviesa, y las partes menos volátiles se condensan en la superficie fría de las bolas cayendo otra vez á la vasija, y las partes más volátiles, se desprenden por un tubo que tiene el aparato en la parte superior, en comunicación con el refrigerante. La temperatura de estos vapores la indica un termómetro colocado en el extremo del tubo.

Este aparato fué después modificado por muchos químicos, pero cualquiera que sea el empleado la marcha de la destilación es siempre la misma.

Antes de fraccionar un líquido es necesario desecarle cuidadosamente, para privarle de la menor cantidad de agua que pueda contener, agitándole con carbonato potásico anhídrido pulverizado, con cloruro de calcio fundido, ó con potasa, cal, barita, etc.

Y por último: *para proceder á la destilación fraccionada, se recoge en frascos sucesivos el líquido que pasa á intervalos regulares de temperatura, como por ejemplo de 20 en 20°, de 10 en 10°, ó de 5 en 5°.*

Generalmente se empieza de 10 en 10°.—Y si después de este fraccionamiento hacemos otro segundo, se opera del mismo modo con cada uno de los líquidos parciales recogidos antes, separando los productos destilados de 10 en 10°, y agregando sucesivamente los de primera destilación al paso que llegan sus temperaturas correspondientes.

Si por ejemplo en la primera destilación fraccionada hemos comenzado á recoger los líquidos entre 100 y 100°, y después los de entre 110 y 120°, 120 y 130°, etc. Ahora al efectuar la

segunda operación se destila primero la porción recogida anteriormente entre 100 y 110°, y como en ella abundan los líquidos más volátiles de la mezcla primitiva, comenzará la ebullición á una temperatura inferior á 100°; si esta es por ejemplo de 80°, se recogen primero los productos de destilación entre 80 y 90, después entre 90 y 100°, y, por último, los de entre 100 y 110°; y al llegar á esta temperatura se agrega la segunda porción de 110 á 120° correspondiente á la primera destilación.

Se comienza un tercer fraccionamiento, después un cuarto, un quinto, y hasta un sexto, y así se obtiene una separación más y más completa, terminando por un fraccionamiento de 2 en 2°. Este procedimiento exige una gran paciencia y una vigilancia extraordinaria.

En la industria con los desflegmadores puede efectuarse en una sola operación el fraccionamiento de los líquidos volátiles. —En los laboratorios se puede emplear en sustitución de aquéllos el pequeño aparato de CLUDON Y MORIM.

Sublimación.—Esta operación *no es más que una destilación de sólidos.*—Tiene por objeto *separar los que son fijos de los volátiles, reduciendo estos últimos al estado aeriforme y condensándolos enseguida.* —Los cuerpos sólidos y volátiles que se subliman, pasan al estado gaseoso ó de vapor sin transformarse antes en líquidos.

Todos los aparatos que se emplean ordinariamente tienen dos partes: una en que se vaporizan los cuerpos, y otra en que se condensan. Una retorta ó un matraz de fondo plano, y cuello largo pueden servir para ésta operación, calentando la parte inferior hasta cierta altura, y dejando fría la restante para que se condensen los vapores.

Y un procedimiento muy sencillo consiste en calentar la substancia en una cápsula ó vasija cilíndrica de poca altura generalmente metálica, que se cubre con un cono de cartón ó un embudo, adaptando antes, si fuere necesario, un papel de filtro á la boca de dicha vasija, como se hace en la sublimación del ácido benzóico para retener ciertas substancias líquidas volátiles.

Un aparato muy sencillo y útil empleado para sublimar iodo por el Dr. D. Gabriel de la Puerta, profesor en la Facultad de Farmacia de Madrid, puede verse en su obra titulada: *Tratado de Química Inorgánica* (1).

Diálisis.—El químico inglés GRAHAM ha designado con el nombre de *diálisis* un procedimiento particular para la separación de los cuerpos disueltos, fundado en la propiedad que tienen algunos de éstos, denominados *cristalóides*, de pasar por **difusión** á través de otras sustancias llamadas *colóides*.

Estos fenómenos han sido estudiados primero por DUBRUNFAUT en 1854, que es el que ha aplicado el procedimiento dialítico á las necesidades de la industria, principalmente á la azucarera, en tanto que GRAHAM los estudiaba desde el punto de vista exclusivamente científico.

El 12 de Agosto de 1861 fué cuando la Academia de Ciencias de París recibió la Memoria del citado Químico inglés, acerca de la *Difusión líquida aplicada al análisis*.

Por *difusión* se entiende el movimiento molecular que adquieren los fluidos cuando están en contacto, y mediante el cual se mezclan espontáneamente con más ó menos rapidez sin actuar químicamente entre sí.

La difusión puede efectuarse no sólo entre líquidos, sino también entre gases, cualquiera que sea su densidad, y entre sólidos (2).—Si superponemos en una vasija por orden de sus

(1) *Tratado de Química Inorgánica aplicada á la Farmacia é Industria*, etcétera, t. I, pág. 28.—1896.—Madrid.

(2) Las sustancias gaseosas superpuestas por orden de sus densidades se mezclan al cabo de algún tiempo formando un todo homogéneo: es decir, que una cualquiera de sus partes tiene igual proporción de los gases que la masa entera. Este fenómeno ha sido demostrado experimentalmente por BERTHOLLET en 1811.

Cuando dos gases diferentes están separados por una membrana ó un tabique poroso sólido, se verifica también la difusión, estableciéndose una doble corriente (ósmosis gaseosa).

Si un tubo de porcelana porosa le colocamos dentro de otro de vidrio, estando los dos provistos de tubos de desprendimiento, y hacemos pasar lentamente por el primero hidrógeno, y por el segundo gas carbónico, se recoge hidrógeno casi puro procedente del espacio anular y anhídrido carbónico del tubo central. Claro está que el diferente poder de difusión de los cuerpos á través de

densidades una disolución concentrada de cromato potásico y otra de agua pura, se observa fácilmente la difusión del líquido amarillo á través del agua incolora.

Colocando en el fondo de grandes vasos que contienen igual cantidad de agua pura, pequeños frascos de cuello largo con diferentes soluciones salinas, pero de idéntica concentración, y determinando de tiempo en tiempo la cantidad de sal contenida en las diversas capas líquidas de cada vaso, se prueba que *todas las substancias tienen un coeficiente distinto de difusión, y de la misma manera que comparando el punto de fusión de los cuerpos los podemos dividir en fusibles é infusibles, así por la ma-*

los tabiques porosos puede determinar diferencias de presión en los recipientes que contienen dichos gases separados por el diafragma, y estas se han aprovechado para demostrar el fenómeno.

Si un gas contenido en un recipiente á una presión superior á la ordinaria se deja salir á través de tubos capilares finos, cuya longitud sea por lo menos de 4.000 veces su diámetro, el fenómeno se ha denominado *transpiración* por GRAHAM.—Y siendo la velocidad de salida de cada uno de los gases de una mezcla la misma que si estuviese solo, en el caso de dos gases cuya *transpirabilidad* sea muy diferente, se comprende que pueda llegarse á separarlos, en parte á lo menos, y se tendrá así el procedimiento de análisis de las mezclas gaseosas que GRAHAM ha denominado *atmolisis*.—Si hacemos pasar una mezcla de oxígeno é hidrógeno por un tubo de tierra de pipa introducido en otro de vidrio y de mayor diámetro, enraciando el aire del espacio intertubular, una parte pasa á través del tubo poroso, pero el hidrógeno le atraviesa mucho más rápidamente, de modo que este gas se halla en la mezcla *atmolisada* en mucha mayor proporción que en la primitiva. En una experiencia hecha por GRAHAM la *mezcla primitiva* era de 67 por 100 de hidrógeno y 33 por 100 de oxígeno, y la *atmolisada* de 91 de oxígeno y 9 por 100 de hidrógeno.

Quando un recipiente lleno de un gas á una presión determinada, está separado por una *lámina delgada*,—en la cual se practica un *pequeño orificio*—de un espacio en el cual se hace el vacío, la salida del gas se verificará según la ley siguiente:

• *La duración de la salida de volúmenes iguales es proporcional á las raíces cuadradas de las densidades de los diferentes gases.* (Efusión) »

Y por último: entre dos soluciones de gases separadas por una membrana se verifica también la ósmosis, como por ejemplo en los aparatos respiratorios de los animales acuáticos, pero este fenómeno está muy mal estudiado.

Las numerosas reacciones químicas producidas entre cuerpos sólidos por influencia de la presión, como lo ha hecho W. SPRING, prueban brillantemente la difusión entre sólidos. Véase «Sur l'évolution de certaines propriétés dans les trois états principaux de la matière par W. SPRING».

yor ó menor velocidad de difusión pueden clasificarse en difusibles y poco difusibles ó no difusibles.

Y se observa que los cuerpos difusibles cristalizan con facilidad, al paso que los no difusibles son incristalizables; como también, que estos últimos cuerpos cuando están hidratados tienen aspecto gelatinoso, en tanto que los primeros carecen de esta propiedad.

Considerando la gelatina como el tipo de los cuerpos no difusibles, á todos ellos se les ha dado el nombre de colóides y á los difusibles el de cristalóides por la propiedad que tienen de cristalizar, pero debemos advertir que esta distinción no es rigurosamente exacta.

Entre las sustancias cristalóides están las sales, el azúcar, los alcoholes, los ácidos, alcalóides, éteres, etc. Y entre los colóides las gomas, la sílice hidratada, la alúmina, la albúmina, los principios extractivos vegetales y animales, etc.

Los cuerpos colóides pueden servir como el agua de medio para la difusión de los cristalóides, y la separación de éstos últimos cuerpos á través de una substancia coloidal, como por ejemplo una membrana cuidadosamente disecada, ó el papel pergamino (1), es á lo que se llama diálisis.

La substancia que más se emplea es el pergamino vegetal antes citado.

Una lámina de este papel de 0^{mm},0377 de grueso recubierto por una de sus caras de engrudo de almidón coloreado con tintura de tornasol, y la otra puesta en contacto con ácido clorhídrico diluido á 1 por 1.000 de agua, deja pasar á los cinco segundos el ácido, enrojeciéndose la cara teñida de azul.

Para separar los cuerpos cristalóides mezclados con los colóides se emplean los aparatos llamados dialisadores. Para pe-

(1) El papel pergamino se prepara introduciendo por algunos instantes el papel sin cola en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (2 p. del ácido y 1 de agua), lavándole después con agua, amoníaco diluido, y por fin con mucha agua. Este papel así preparado es trasluciente, y humedecido por una de sus caras no se nota la humedad en la cara opuesta; pero si el agua atraviesa se le puede albuminar con un pincel, y después coagularle por medio del calor.

queñas cantidades de líquidos se puede emplear un filtro plegado, hecho con papel pergamino, sobre el cual se vierte el líquido que ha de dialisarse introduciéndole inmediatamente en un frasco proporcionado que contenga una pequeña cantidad de agua pura, de manera que el nivel interior en el filtro y al exterior del agua sea próximamente el mismo. Pero el verdadero dialisador, generalmente empleado en los laboratorios, es un vaso de vidrio sin fondo y de poca altura, á cuya base se adapta el papel pergamino, estirándole todo lo posible, y sujetándole con un anillo también de vidrio que entra bien ajustado.—De esta manera el papel sirve de fondo á la vasija, sobre la cual se vierte el líquido que se va á dialisar, de manera que tenga una altura de 12 mm. próximamente. Después se coloca dentro de otro vaso de mayor diámetro conteniendo agua destilada (500 á 1000 gramos) de modo que no penetre en ésta más que algunas líneas. En tales condiciones si hemos puesto en el líquido del dialisador 2 gramos de sal común, á las 8 horas habrán pasado al agua destilada $0^{\text{gm}},75$, y á las 24 horas $1^{\text{gm}},657$. Y $0^{\text{gm}},50$ de ácido arsenioso disuelto en agua gomosa, dialisa al cabo de 24 horas en cantidad de $0^{\text{gm}},45$.

Resultados análogos se obtienen con numerosas sustancias minerales y orgánicas, de lo cual se infiere que esta operación es susceptible de importantes aplicaciones.

Entre las más principales podemos citar las siguientes:

- 1.^a—Para aislar, aunque incompletamente, las especies químicas mezcladas.
- 2.^a—Para separar parcialmente las partes cristalizables activas, de las sustancias coloides de los vegetales.
- 3.^a—Para separar casi en su mayor parte venenos como el arsénico, emético, estricnina, morfina, etc., de las sustancias coloidales que les acompañan, al operar sobre los líquidos de los cadáveres en los casos de envenenamiento.
- 4.^a—Para la demostración experimental de algunos fenómenos fisiológicos.
- 5.^a—Para la preparación de ciertas especies químicas.

V.

Análisis inmediata.—El fin principal que se propone el Químico al estudiar los materiales inorgánicos, orgánicos ú organizados, *consiste en llegar al aislamiento de los compuestos definidos que los forman.* Y el conjunto de operaciones que es necesario ejecutar para conseguirlo, constituyen la *análisis inmediata práctica.*

Puede definirse, por tanto, diciendo *que es la parte del análisis general que tiene por objeto aislar los compuestos definidos que forman un material inorgánico, orgánico ú organizado.*

Los medios generalmente empleados son los agentes mecánicos, los disolventes neutros (agua, alcohol, éter, cloroformo etcétera), las cristalizaciones, las destilaciones fraccionadas, y los reactivos químicos ó agentes capaces de producir cambios ó reacciones.

El empleo sucesivo y racional de estos y otros medios de separación, disocian en principios definidos, las mezclas complejas de que están formados cada tejido, cada líquido orgánico ó cada material inorgánico. Sólo debe tenerse en cuenta cuando se emplean dichos medios, en el caso de un material orgánico ú organizado, la alterabilidad de los cuerpos sobre que se opera.

Ciertas rocas son agregados de especies químicas diferentes como lo es un órgano de un animal ó de un vegetal. La análisis inmediata tiene en ambos casos por objeto, como hemos

dicho, separar los principios componentes del agregado mineral ú organizado.

En el granito común, por ejemplo, se observan á simple vista tres substancias diferentes: un cuerpo blanco opaco y cristalino, que es el feldespato; laminitas brillantes que son de mica; y, por fin, agujas exagonales duras y transparentes que son de cuarzo.

Mecánicamente se pueden separar los tres componentes de la roca granítica sin hacerles experimentar cambios de composición. Obtenemos de esta manera los tres principios inmediatos del granito.

De las tierras de cultivo podemos separar mediante simples operaciones mecánicas y de levigación: 1.º—Piedras y grava gruesa.—2.º Grava silícea y caliza.—3.º Restos orgánicos gruesos y mantillosos.—4.º Arena calcárea y sílice cristalina.—5.º Calcáreo pulverulento, arcilla y humus carbonoso.

Con los materiales orgánicos ú organizados se procede de una manera parecida. *Mecánicamente también podemos separar de la harina de trigo el almidón y el gluten.*—Basta que hagamos con ella una pasta y malaxarla después entre los dedos, dejando caer encima un chorro fino de agua, para que el almidón se separe arrastrado por el líquido y el gluten quede en nuestras manos.

De una naranja por ejemplo, que es un agregado de principios inmediatos ó especies químicas naturales, como lo es el granito antes citado, exprimiéndola obtendremos dos cuerpos distintos: uno líquido que es el zumo, y otro sólido, la corteza. Llevando el análisis á un grado superior ó más avanzado, obtendremos del líquido ciertos cuerpos diferentes tales como el ácido cítrico, una substancia azucarada, otra parecida á la clara de huevo, sales y agua.

La corteza sometida á una serie de operaciones sencillas (la presión y disolventes) nos dará un aceite volátil ó esencia de olor agradable, una substancia colorante amarilla, y, por fin, otra de naturaleza leñosa.

Vemos, por consiguiente, que se pueden separar lo mismo los principios inmediatos del material orgánico, que las especies químicas minerales de la roca.

Pero donde tiene en realidad más importancia es en la Química Orgánica. No hay en esta ciencia un método general analítico para la separación de los compuestos definidos que forman parte de una mezcla ó material orgánico ú organizado, así que sólo diremos algo acerca de los medios empleados en general para efectuar esta clase de análisis.

Los *disolventes neutros generalmente empleados*, son el *éter ordinario*, que disuelve las grasas, esencias, muchos alcalóides, la colessterina, las materias colorantes diversas, los cuerpos ricos en carbono, etc.; el *alcohol*, que se apodera de las resinas, fenoles, materias colorantes, tanino, alcalóides, ácidos orgánicos libres, la urea, etc.; *el agua*, que disuelve los azúcares, las gomas, las albuminas solubles, los taninos, las sales de potasio, la sosa, amoniaco y algunas sales orgánicas ó minerales de calcio, magnesio, etc.

Antes de emplear estos disolventes se pulverizan las substancias sobre que han de actuar y se desecan. y en muchos casos se reemplaza el éter por el sulfuro de carbono, el cloroformo, la bencina, los aceites ligeros ó pesados de petróleo. Y por fin, el agua se emplea ora fría, ora caliente (1).

Mediante cristalizaciones fraccionadas se pueden separar los diversos principios contenidos en una misma solución.

Del líquido espeso que resulta de hacer hervir las rasuras de cuerno con agua acidulada con ácido sulfúrico, se pueden separar por concentración y cristalización fraccionada, después de saturarle con una lechada de cal, la *tirosina* y la *leucina*.

En el caso de una mezcla de principios líquidos y volátiles, se recurre á la destilación fraccionada recogiendo en recipien-

(1) El DR. G. DRAGENDORFF después de pulverizar la substancia y determinar el agua, somete el material á la acción sucesiva de los disolventes éter de petróleo, éter ordinario, alcohol absoluto, agua, solución diluida de sosa cáustica, ácido clorhídrico diluido, y después opera sobre el residuo insoluble en dichos líquidos. Las substancias obtenidas en cada operación aislada, las separa mediante disolventes apropiados á su naturaleza y el empleo de ciertos reactivos. Para obtener las cenizas hace un ensayo aparte, y luego aplica el método general de análisis inorgánica para determinar sus componentes.

tes distintos los líquidos diferentes que destilan á las temperaturas de ebullición de cada uno de ellos.

Y cuando por las acciones mecánicas, las separaciones directas, presiones en frío ó en caliente, filtraciones, diálisis, etc., no son fácilmente separables los principios inmediatos, por causa de sus analogías, se recurre á los reactivos químicos.

Un ejemplo interesante de aplicación de los reactivos es el siguiente:

Si sometemos el rolvo de corteza de quina que contiene gran número de principios inmediatos, á la acción del agua acidulada con ácido sulfúrico (1:100), éste se apodera de los alcalóides.—Si después de un instante de ebullición filtramos, pasarán al filtrado los alcalóides al estado de sales solubles, los ácidos también solubles con que estaban unidos, y el exceso de ácido sulfúrico, en tanto que el leñoso, las resinas, el almidón, las materias colorantes y minerales insolubles quedan sobre el filtro.

Este conjunto de principios queda pues separado por la acción del ácido.

Si al filtrado se agrega una lechada de cal en exceso, el líquido rojo se vuelve violado, y los alcalóides disueltos se precipitan.

Recogido el precipitado y agotado por el alcohol, después de bien seco, éste disuelve los alcalóides y deja la cal.—Bastará ahora agregar un poco de ácido sulfúrico, después de eliminado el alcohol, para que los alcalóides pasen de nuevo al estado de sulfatos, y puedan separarse después unos de otros por cristalizaciones fraccionadas.

El empleo de los reactivos es tan variado, que resulta imposible establecer reglas generales acerca de este punto. En cada caso es necesario hacer uso de ellos de un modo distinto, según el fin que nos proponemos conseguir.

Entre los Químicos que han publicado trabajos importantes acerca de *Análisis inmediata de los materiales animales y vegetales* merecen especial mención F. HOPPE-SEYLER; W. D. HALLIBURTON profesor actualmente de Fisiología en Londres (King's College), FREDERIC ROCHLEDER de la Universidad de Praga;

HENRY E. PARSONS de Washington; GEORGE DRAGENDORFF (1) de Dorpat; ALBERT B. PRESCOTT (2), de la Universidad de Michigan y ALFRED H. ALLEN (3), Presidente de la Sociedad de Analistas de Londres, de entre cuyos trabajos recomendamos á nuestros lectores las obras de los tres últimos citados.

Análisis elemental cualitativa y cuantitativa.—Los Químicos cuando han aislado ya los compuestos definidos de una mezcla ó material inorgánico ú orgánico, y han comprobado en cuanto es posible su pureza, *proceden enseguida á la determinación de los elementos que entran en su composición, que es la análisis elemental cualitativa, y después averiguan su proporción mediante la análisis cuantitativa.*

Luego investigan el peso de la molécula de los cuerpos que han aislado, determinan su papel funcional, y, por fin inquieren cuál es la forma del edificio molecular, ó en una palabra, establecen su constitución y la representan mediante una fórmula. Y hé aquí el orden que vamos á seguir, al exponer en las siguientes páginas estas cuestiones fundamentales de Química.

Caracteres de pureza de las especies químicas inorgánicas y orgánicas.—Antes de comenzar el estudio de un compuesto cualquiera, es necesario asegurarse de que en realidad es una especie química. *Los medios empleados para esta comprobación son los siguientes:*

1.º—*Si la substancia es sólida y susceptible de cristalizar, se depositará siempre con forma cristalina invariable, si empleamos el mismo disolvente para hacer la solución, y la realizamos en condiciones idénticas.*

2.º—*Disolviendo la substancia en un vehículo y procediendo á la evaporación, no deberá fraccionarse en especies químicas de forma y propiedades diversas, á medida que el líquido se concentra. Y además para una misma temperatura el peso del residuo de la eva-*

(1) Analyse Chimique des végétaux par le DR. G. DRAGENDORFF traduit par F. SCHLAGDENHAUFFEN.—París.—1835.

(2) Organic Analysis by ALBERT B. PRESCOTT.—New-York—1892.

(3) Commercial organic analysis by ALFRED ALLEN—Londón.

poración de cantidades iguales del soluto debe ser el mismo desde el principio al fin de la concentración.

3.º—El punto de fusión debe ser también constante para el mismo cuerpo.

4.º—Si la substancia es líquida y volátil su punto de ebullición debe permanecer invariable desde el principio al fin de la destilación y este será un buen signo de pureza.

5.º—Si la substancia es gaseosa, la acción sucesiva de los reactivos empleados en la análisis de los gases, y también la constancia del coeficiente de solubilidad de volúmenes iguales del gas sometidos sucesivamente á la influencia de una cantidad determinada de disolvente en el absorciómetro, servirán para confirmar si es una especie química.

6.º—Se comprobará definitivamente que el cuerpo es en realidad una especie química, si su composición y el grupo funcional son invariables.

Análisis elemental inorgánica.—Después de reconocida la pureza de una especie química se procede como hemos dicho, al análisis elemental que tiene por objeto la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos que constituyen dichas especies.

En el caso de una substancia inorgánica puede procederse al análisis ya por *via seca* ó por *via húmeda*. La acción del calor solo ó auxiliado por ciertos cuerpos denominados reactivos, basta en algunos casos para caracterizar ciertos elementos (*via seca*), y siempre estos ensayos denominados *pirognósticos*, son un auxiliar muy poderoso para llegar al conocimiento de la composición de los cuerpos (1). Pero el procedimiento más generalmente empleado en la mayoría de los casos es el *hidroquímico* llamado por *via húmeda* porque se opera con soluciones acuosas neutras ó ligeramente ácidas de las substancias solubles.

Si no son solubles se transforman en solubles por la influencia de ciertos reactivos *disgregantes*, como por ejemplo fundiéndolas con *carbonato sodopotásico* (sulfatos alcalino-térreos y de plomo, cloruro, bromuro ioduro,

(1) Véase TRATADO DE QUÍMICA MINERAL (METALÓIDES) por el DR. D. E. PIRERÍA ÁLVAREZ, págs. 333-43 y notas págs. 220, 251, 338 y 484.

y cianuro argéntico, sílice y silicatos); ó sometién-dolas á la acción del ácido sulfúrico concentrado (*fluoruros*); ó por fusión alcalina oxidante con carbonato sódico y nitro (sulfuros y arseniatos insolubles); ó con carbonato sódico y clorato potásico (óxidos de cromo y aluminio); y también por fusión alcalina sulfurante con carbonato sódico y azufre (óxido estánnico; y por último fundiendo las substancias con bisulfato potásico (aluminatos).

Cuando se han de investigar los álcalis de los silicatos insolubles, se disgrega ó hacen solubles mediante el ácido fluorhídrico, empleando cuatro partes de fluoruro amónico y una del silicato reducido á polvo, humedeciendo la mezcla con ácido sulfúrico y calentando primero al baño de maría y después mas fuertemente para eliminar el ácido sulfúrico.

Los metales y ligas se disuelven en ácido nítrico ó en el agua régia, eliminando el exceso de ácido y diluyendo convenientemente.

El análisis se funda en el conocimiento profundo de las propiedades físicas y químicas de los cuerpos, y por lo tanto no podemos ahora hacer otra cosa más que dar una ligera idea acerca del procedimiento hidroquímico cualitativo y los denominados físicos, que ordinariamente se emplean para investigar los diversos elementos en sus combinaciones más frecuentes.

Las operaciones que es necesario realizar son las mismas indicadas en la análisis inmediata. Y los medios empleados son los agentes calor, luz, electricidad, etc., y los denominados reactivos, es decir, ciertos cuerpos capaces de producir reacciones, y que se hallan formados de elementos diferentes de los que se investigan, ó agrupados de otra manera. A nuestro juicio debe entenderse por reactivo todo agente capaz de producir reacciones; y por consiguiente el calor la luz y la electricidad son también reactivos químicos en el sentido más lato que puede darse á esta palabra.

Las propiedades químicas de las substancias que se emplean como reactivos son perfectamente conocidas, y también su manera de actuar.

Para la análisis por via húmeda se emplean dichos reactivos al estado líquido ó en solución en el agua, y su acción se favorece generalmente por el calor.

El grado de concentración de los reactivos en el momento de usarlos; la cantidad y el modo con que deben emplearse; y el tiempo que tardan en producir la reacción, son cosas muy variables. *Las soluciones que se tienen preparadas en los laboratorios están generalmente hechas al 5 ó al 10 por 100.*

Hay que distinguir los *reactivos generales* que producen reacciones análogas con cierto número de cuerpos y permiten dividirlos en grupos; y los *especiales* que se emplean para caracterizar los cuerpos ya aislados.—Esta discinción no es absoluta, porque un mismo reactivo puede incluirse entre los generales y los especiales.

Y también se denominan reactivos *característicos*, los que producen reacciones especiales al actuar sobre los cuerpos, y se emplean para distinguir á estos de todos los demás; *sensibles*, los que originan reacciones fácilmente apreciables al actuar sobre cantidades exiguas ó muy pequeñas de los cuerpos con que se ponen en contacto; de *precipitación*, que son los que producen al reaccionar un cuerpo insoluble en el seno de un líquido claro; *oxidantes*, los que aumentan la cantidad del principio ó grupo electronegativo del compuesto sobre que actúan; *reductores*, los que disminuyen la cantidad del elemento ó grupo de elementos electronegativos del cuerpo con que reaccionan, etc.

Los reactivos más principales, empleados en análisis son los siguientes:

1.º—**Disolventes neutros.**—Agua, alcohol etílico (etanol) concentrado y absoluto, éter, cloroformo, benceno, sulfuro de carbono.

2.º—**Reactivo metaloídicos.**—(A).—*Metaloides al estado libre.*—Cloro en solución acuosa y en corriente.—Bromo.—Iodo.—Azufre. (B).—*Metaloides en combinación con el hidrógeno (hidrácidos) y con el hidrógeno y el oxígeno (oxácidos).*—Ácidos clorhídrico, fluorhídrico é hidrofúosilícico, sulfhídrico, sulfúrico, nítrico, agua regia, ácido crómico, agua oxigenada, y los ácidos orgánicos, acético y tartárico. (C).—*Metalóide en combinación con los metales.*—Cloruro sódico, ioduro potásico, cianuro potásico ferrocianuro y ferricianuro potásicos, sulfocianuro potásico, sulfuros alcalinos y polisulfuros, hiposulfito sódico, sulfito monosódico, sulfatos potásico, cálcico y estróncico, nitritos sódico y potásico, fosfato sódico llamado neutro, arsenito y arseniato sódicos, carbonato sódico y amónicos, piroantimoniato hipotásico, molibdato amónico, cromato y dicromato potásicos, y el permanganato potásico. Las sales de ácidos orgánico oxalato potásico y tartrato sódico son también de uso muy frecuente.

La mayor parte de estos reactivos se emplean para caracterizar los metales.

3.º—**Reactivos metálicos.**—(A).—*Metales libres.*—Sodio y su amalgama.—Zinc, magnesio, cobre, zinc-cobre, hierro, oro, platino.—(B).—*Metales al estado de anhídridos y de hidróxidos.*—Anhídrido cálcico, de

bario, de cobre (cúprico), óxido mercurico, óxidos de plomo, bióxido de manganeso, hidróxido sódico, potásico, solución amoniacal, hidratos de calcio y bario.—(C).—*Metales en combinación salina sirviendo especialmente para caracterizar los ácidos*—Cloruro amónico, cloruro cálcico, cloruro de bario, cloruro magnésico y una mezcla de cloruro magnésico, cloruro amónico y amoniaco (mixtura magnesiana), cloruro mercúrico, ioduro mercúrico más ioduro potásico y sosa (reactivo de Nessler), cloruro férrico, cloruro aurico, cloruro estannoso y platínico, sulfato ferroso y ferroso-amónico (sal de Mohr), sulfato cúprico y solución cuproalcalina (reactivo Fehling), nitrato argéntico, nitrato de bario, nitrato y acetatos de plomo, nitrato mercurioso, y una mezcla de nitrato mercurioso, y mercúrico (reactivo Millon) y carbonato de bario.

Los caracteres, preparación, purificación y ensayo de los anteriores reactivos no es asunto propio de este libro.

Además de los reactivos antes consignados se emplean los llamados indicadores, que sirven especialmente para averiguar si una substancia líquida ó una solución es ácida ó alcalina; y en la análisis cuantitativa volumétrica para reconocer el término de una reacción.

Los indicadores más generalmente usados son las tinturas y papeles de tornasol (1), el papel de cúrcuma (2), y la solución de índigo (3).

Se emplean también en casos particulares, el anaranjado de metilo, la fenoltaleína, el ácido rosólico (coralina), la fenolacetolina, la cochinilla, la fluoresceína, la hematoxilina, el rojo Congo, el azul Poirier C. L. B., la galleína, etc.

(1) La *tintura azul de tornasol*, que por la acción de los ácidos se pone roja se obtiene pulverizando primero la materia coloreante comercial conocida con el nombre de tornasol, sometiéndola después en caliente á la acción del alcohol de 85 por 100, cuyo líquido se decanta y deshecha, y luego sobre el residuo se hace actuar el agua pura (1 p. 10).

Con una parte de esta solución acuosa filtrada, que es de color azul, se prepara la *tintura roja*, agregando á una mitad de la porción destinada á este fin algunas gotas de ácido sulfúrico diluido, que la enrojecen, y después vertiendo sobre ella la otra mitad hasta coloración *azul-violada*.—Esta tintura recobra su color azul primitivo, cuando se pone en contacto de los álcalis ó sustancias alcalinas.

Para la preparación del *papel azul* se sumergen tiras estrechas del que sirve para filtrar en la primera de las tinturas antedichas, y después se desecan. Si ha de ser *rojo*, se introduce el papel azul en agua acidulada con ácido sulfúrico, luego se lava y se deja secar.

(2) El *papel de cúrcuma* se prepara del mismo modo que los de tornasol, pero empleando una tintura hecha con una parte en peso de raíz de cúrcuma pulverizada y seis de alcohol débil. Este es papel amarillo, y pardea por los álcalis y el ácido bórico.

(3) La *disolución de índigo* se obtiene agregando poco á poco 2 gramos de indigotina á 100 de ácido sulfúrico fumante, y después de algún tiempo se le adiciona un volumen igual al suyo de agua. La solución es de color azul, y por la acción del ácido nítrico en caliente y el cloro libre se vuelve amarillo (isatina).

Investigación de los metales y sus compuestos salinos.

—Hemos dicho en otro lugar de esta obra, que todos los cuerpos simples pueden agruparse en dos clases, que son: *metalóides* y *metales*.

Pues bien: aunque es cierto que en Química general no puede trazarse una línea de separación bien clara entre estos dos grupos de cuerpos, en análisis hay un límite experimental ó de hecho. *Entre los metales se comprenden en análisis los elementos precipitables por el ácido sulfhídrico de una solución ácida, y además todos los que tienen un carácter básico ó metálico más pronunciado que estos* (KONINCK).

Así que el arsénico, el antimonio, el selenio y el telurio hacen parte de la clase de los metales ó radicales positivos, al lado del potasio, sodio, hierro, etc. y ciertos radicales compuestos hipotéticos como el amonio.

Y la segunda clase de cuerpos está formada por los metalóides propiamente dichos, con exclusión de los llamados metales metalóidicos que suelen colocarse en las obras de Química al final de las familias constituidas por los metalóides.

Los metales desde el punto de vista analítico se han dividido en grupos, y la clasificación práctica adoptada se funda en la acción sucesiva y ordenada de los reactivos llamados generales sobre las soluciones salinas convenientemente preparadas de dichos elementos.

Estos reactivos son el ácido sulfhídrico, el amoniaco, los sulfuros alcalinos y el carbonato amónico. Mediante ellos se puede agrupar los metales en seis grupos.

- 1.º—Grupo del mercurio.
- 2.º—Grupo del arsénico.
- 3.º—Grupo del cromo.
- 4.º—Grupo del manganeso.
- 5.º—Grupo del bario.
- 6.º—Grupo del magnesio y metales alcalinos.

El grupo del mercurio comprende el mercurio (*mercuriosum* y *mercuricum*) plata, plomo, bismuto, cobre, cádmio, paládio, ósmio, ródio y rutenio.

El grupo del arsénico abarca el arsénico, estaño, antimonio, oro, platino, iridio, molibdeno, tungsteno, selenio, telurio, vanadio y germanio.

El grupo del cromo están el hierro, cromo, aluminio, glucinio, tántalo, niobio, tório, titano, zirconio, cério, lantano, didimio, samario, itrio, érbio, térbio e itérbio.

El grupo del manganeso está constituido por los metales níquel, cobalto, zinc, manganeso, hierro, urano, indio y itálio.

En el grupo del bario están el bário, estroncio y calcio.

Y por último, en el del magnesio y los álcalis se hallan el magnesio, litio, potasio, sodio, amonio, cesio y rubidio.

Investigación de los metales incluidos en cada uno de los grupos analíticos.—El análisis especial de cada uno de estos grupos de cuerpos conduce seguramente al conocimiento de los diversos elementos ó grupos estables de elementos positivos de que está formada la substancia ó substancias que se analizan.

Prescindiendo de los metales llamados raros ó poco abundantes en la naturaleza, vamos á exponer brevemente la marcha general adoptada para el análisis de dichos grupos.

El grupo de metales denominado del mercurio está caracterizado por ser precipitables por el ácido sulfhídrico, de una solución ligeramente ácida, al estado de sulfuros insolubles en el sulfuro amónico.

Este grupo se divide en dos subgrupos.

Subgrupo A = Metales que forman cloruros insolubles en el agua. Subgrupo B = Metales que forman cloruros solubles en el agua.

Entre los incluidos en el primer subgrupo (A) están los metales cuyos cloruros se disuelven en el amoniaco (Ag): los que no se disuelven en este cuerpo, pero se ennegrecen (Hg_2) y los que se disuelven en el agua hirviendo (Pb).

En el segundo subgrupo (B) están los metales cuyos sulfuros son insolubles en el ácido nítrico (Hg) y los que se disuelven en este ácido (Pb.—Bi.—Ju.—Cd).

Y por último: entre los que constituyen este último subgrupo están los precipitables por el ácido sulfúrico (Pb), por el amoniaco (B)

por el sulfhido hídrico de una solución cianurada (Cd), y los que no precipitan por ninguno de estos reactivos.

El segundo grupo de metales comunes está caracterizado por ser precipitables de sus disoluciones salinas ácidas por el sulfhido hídrico al estado de sulfuros solubles en el sulfuro amónico.

Se subdivide en metales cuyos sulfuros son solubles en el ácido clorhídrico concentrado (Sn y Sb), los que lo son en el sesquicarbonato amónico (As), y los que no se disuelven ni en uno ni en otro de los dos reactivos citados (Au y Pt).

La solución clorhídrica de los metales antedichos solubles en dicho ácido (Sn y Sb), es precipitable por el zinc, y sometido después el precipitado á la acción del mismo ácido clorhídrico (1:1), se disuelve el estaño (Cl_2Sn), y el antimonio permanece sin disolverse.

La porción insoluble en el ácido clorhídrico y en el sesquicarbonato amónico, constituida por los sulfuros de los metales oro y platino, se disuelve en agua regia, se concentra la solución, se le adiciona agua, ácido clorhídrico y cloruro amónico, se evapora suavemente en baño de maría á sequedad, y el residuo se somete á la acción del alcohol, que deja el platino al estado de cloroplatinato amónico, y disuelve el oro. Filtrando después el líquido y expulsando por el calor el alcohol del filtrado, se precipita el oro por el sulfato ferroso.

El procedimiento indicado para la separación y caracterización posterior mediante los reactivos, de los metales incluidos en los dos grupos anteriores es el clásico; pero puede emplearse otro mucho más recomendable.

Este procedimiento, que nosotros hemos modificado, es muy sencillo: se funda en la acción que ejercen sobre los sulfuros reunidos de los metales de los dos grupos anteriores, los ácidos clorhídrico y nítrico.

El ácido clorhídrico, impidiendo la acción del aire, reacciona sobre los sulfuros de antimonio, estaño, bismuto, cádmio, y muy débilmente sobre los de plomo y plata.

El ácido nítrico actúa sobre los sulfuros de cobre y arsénico.

Y no son atacados por ninguno de los dos ácidos, ni el de oro, ni el de platino, ni el oro metálico que se produce frecuentemente al actuar el sulfhido hídrico sobre la solución primitiva conteniendo las sales.

El modo de operar le indicaremos detalladamente en el *Manual práctico de Análisis Química* que publicaremos como complemento de este libro.

Los metales comunes del grupo del cromo, caracterizados por precipitarse al estado de hidróxidos por el amoniaco, agregando antes á

la solución cloruro amónico para impedir la precipitación de otros que pudiera contener el líquido; se subdivide en dos subgrupos: uno que comprende los metales cuyos hidratos son insolubles en la potasa ó sosa (Fe), y otro que abarca los que forman hidróxidos solubles en estos reactivos en frío (Al y Cr).

Y estos últimos metales al estado de hidrato en solución alcalina, son separables por el cloruro amónico. El aluminio se precipita y el cromo permanece disuelto.

Los metales comunes del grupo del manganeso que están caracterizados por no ser precipitables por el sulfhido hídrico en solución ácida, pero sí por el sulfuro amónico, se subdividen en dos grupos. El primero comprende los metales que forman sulfuros insolubles en el ácido clorhídrico diluido (1 : 10) y frío (Ni y Co); y el segundo los que forman sulfuros solubles en dicho ácido (Zn y Mn).

Los sulfuros insolubles en el ácido clorhídrico diluido (Ni y Co) bien lavados con agua conteniendo algunas gotas de sulfuro amónico, disueltos en agua regia, evaporada la solución á sequedad, y redisueltos en agua los cloruros formados, son precipitables por una solución de nitroprusiato potásico (1 : 30).

Y obtenida la precipitación, agregando algunas gotas de amoníaco al precipitado, el níquel se disuelve y el cobalto no se disuelve. La solución filtrada sometida á la acción de la potasa precipita el níquel al estado de hidrato (1).

Los cloruros de níquel y cobalto procedentes de la acción del agua regia sobre los sulfuros y de evaporar á sequedad, disueltos en una mezcla de éter anhidro y ácido clorhídrico fumante (p. i.) son separables por la acción de una corriente de gas clorhídrico á una temperatura baja. El de níquel se precipita (color amarillo), y el de cobalto permanece disuelto con un hermoso color azul (2).

(1) A. CAVALLI.—Gazzetta Chimica Italiana.—Pt. 11.—Fasc. I, pág. 95.—18, Agosto.—1897.

(2) E. PIÑERÚA ALVAREZ.—Comptes Rendus de l'Académie de Sciences t. CXXIV, n.º 16.—20 Abril, 1897.—Paris.—Gazzetta Chimica Italiana Pt. 11.—Fasc. I, pág. 56.—18 Agosto 1897.—The chemical News.—Vol. 75.—Abril, 23 de 1897—Londres.

El zinc y el manganeso, solubles en el ácido clorhídrico, son separables por la potasa en exceso. El precipitado de manganeso no se disuelve, y el de zinc sí; siendo fácil de caracterizar por el sulfuro hidrico.

Los metales de estos dos últimos grupos llamados del cromo y manganeso son precipitables por el sulfuro amónico, y recogiendo el precipitado formado mediante este reactivo, se pueden caracterizar, cuando se trata solo de una investigación cualitativa, mediante un procedimiento sencillo y rápido que extractamos de un trabajo hecho por el autor de este libro en colaboración con Mr. F. JEAN, *Director del laboratorio de Higiene de París.*

Se separan mediante el ácido clorhídrico diluido y frío (1 : 10) los sulfuros insolubles de níquel y cobalto, sobre los cuales se opera como hemos dicho antes.

La solución clorhídrica de los demás sulfuros metálicos se precipita por la potasa, y el precipitado de hidróxidos *se hace hervir* durante algunos minutos en un tubo de ensayo con una solución del mismo álcali. Se decanta la solución alcalina sobre un filtro, y en el líquido filtrado se investiga el zinc.

Al precipitado que queda en el tubo se le adiciona un exceso de bióxido de plomo y se le hace hervir con legía de potasa. En presencia del *cromo* la solución adquiere color amarillo, y un ligero exceso de ácido acético agregado á una porción del líquido determina un precipitado de cromato de plomo.

Se decanta el líquido amarillo alcalino, y el precipitado que queda en el tubo conteniendo un exceso de bióxido de plomo se hace hervir con ácido nítrico. Si el líquido adquiere color violado es que hay manganeso.

Y por fin: para investigar el hierro, se decanta la solución nítrica, se hace hervir el precipitado con ácido clorhídrico, se agrega agua, y después á una porción de la disolución algunas gotas de sulfocianuro potásico, y se producirá una coloración roja de sangre en presencia del hierro (1).

(1) Contribución á l'analyse qualitative per MM. E. PIÑERÍA ALVAREZ ET FERDINAND JEAN. — *Revue de Chimie Analytique*, t. III, n.º 21, pág. 253.—7 Noviembre 1895, París, y *Repertoire de Pharmacie*, 10 de Octubre de 1895.—París, etc.

El grupo del bario está caracterizado, porque las soluciones salinas de los metales comprendidos en él no precipitan, ni por el sulfhído hidrico, ni por el sulfuro amónico, pero sí por el carbonato amónico al estado de carbonatos insolubles en el agua y sales amónicas.

Estos carbonatos transformados en cloruros por el ácido clorhídrico se pueden separar, después de bien secos, mediante el alcohol concentrado, en dos grupos: 1.º Cloruros solubles: cálcio y estroncio. 2.º --Cloruro insoluble: bario.--Evaporado el alcohol de la solución de cloruros hasta sequedad, y transformados éstos en nitratos, se someten á la acción del ácido nítrico (D=1,46) durante algunas horas, y se disolverá sólo el nitrato cálcico, quedando como insoluble el de estroncio (1).

También puede efectuarse la anterior separación, transformando el precipitado de carbonatos en nitratos por el ácido nítrico diluido. Se evapora la solución en baño de maría y el residuo se somete á la acción del ácido nítrico (D=1,46), y se deja en contacto algunas horas removiendo la masa. El nitrato cálcico se disuelve y los de bario y estroncio no se disuelven.—Se lava por decantación el precipitado con ácido nítrico, y se filtra por doble filtro de papel, humedecido previamente mediante una pipeta con ácido nítrico fuerte.—El residuo se disuelve con agua y se alcaliniza con amoniaco, se acidifica con ácido acético, y se precipita el bario con el cromato potásico.

El filtrado se calienta con ácido clorhídrico y alcohol para reducir el cromato, se filtra y después se precipita el estroncio por el ácido sulfúrico en caliente adicionando alcohol.

El nitrato cálcico disuelto en el ácido nítrico se evapora agregando ácido sulfúrico en baño de maría, y se valora al estado de sulfato.

Y por último, los metales del grupo de magnesio están caracterizados porque no precipitan por los anteriores reactivos generales.

El magnesio puede investigarse agregando al líquido amoniaco y fosfato sódico, favoreciendo la formación del precipitado mediante agitación con una varilla de vidrio, y frotando las paredes del vaso.

El amonio se investiga sometiéndolo a la acción de la potasa, sosa, cal ó magnesia en un pequeño matraz provisto de un tubo de desprendimiento, y recibien-

(1) E. PIÑERÚA ALVAREZ. —Laboratorio de Química de la Universidad de Valladolid.—Journal of the Society of Chemical Industry, vol. XVI, n.º 2.—Bawson,

do el gas que se desprende en una porción de agua pura, que después se ensaya con el reactivo de NESSLER.

Se determina la presencia de los metales alcalinos potasio y sódio, separando antes el magnesio, para lo cual se evapora la solución á sequedad, el residuo se calienta al rojo en un crisol de platino para eliminar también las sales amónicas, y se disuelve en agua.—Esta solución se precipita por el agua de barita, haciendo hervir el líquido con el reactivo durante 15 ó 20 minutos, y así se separa el magnesio al estado de hidrato.

Se filtra después, y el filtrado se somete á la acción del carbonato amónico, que precipita el bario.

Se filtra de nuevo, y en el filtrado van las sales amónicas con los álcalis.

Este líquido se evapora á sequedad, y se calienta el residuo para eliminar otra vez las sales amónicas. Se redisuelve en agua con ácido clorhídrico, y en este líquido se buscan los metales potasio y sódio.

Por la coloración amarilla que comunica á la llama de un mechero Bunsen un hilo de platino conteniendo en un extremo una pequeña porción del residuo, que se obtiene evaporando el líquido acuoso clorhídrico, se puede reconocer el sódio. Y el potasio por la coloración violada.

Si estuviesen juntos los dos metales, la última coloración, ocultada por la amarilla del sódio, se percibe mirando la llama al través de un vidrio azul, ó de una solución de nitrato cobaltoso con ácido clorhídrico concentrado.

El ensayo antedicho no es suficiente, porque las más pequeñas partículas de sódio basta para comunicar coloración á la llama.

El siguiente procedimiento cualitativo y cuantitativo debido á ALBERTO KREIDER y J. E. BRECKENRIDGE es muy sencillo y exacto.

Después de eliminar el magnesio por el hidrato de bario, el bario con el carbonato amónico, y las sales amónicas por el fuego, el residuo se disuelve en agua hirviendo, se filtra, y al filtrado se le agrega ácido perclórico puro exento de sódio de 1.7 de densidad, y se evapora en baño de maría hasta que aparecen los humos blancos del ácido perclórico. Cuando el residuo es considerable, se hace necesario repetir la operación agregando más ácido, hasta estar seguros de la total conversión del sódio y potasio en percloratos.

Después se someten éstos á la acción del alcohol de 97 por 100, y la presencia del potasio se revela porque no se disuelve el perclorato correspondiente. Se filtra el alcohol, el filtrado se satura de gas clorhídrico, y el sódio se precipita al estado granular aun cuando no esté más que en cantidad equivalente á 0mg005 de óxido.

Este procedimiento que acabamos de exponer, traducido al pie de la letra del trabajo de los Químicos citados publicado en *The Chemical News* de Londres, es muy exacto (1).

El ácido perclórico puro se puede preparar por el procedimiento de Kreider (2) destilándole después á presión reducida.

También se puede investigar rápidamente la presencia del potasio, con una solución al 5 por 100 de amidonaftolsulfonato amónico 1. 3. 6 hecha con agua hervida.

Empleando 5 cm³ de una solución de cloruro potásico y 1 cm³ del reactivo, se obtiene un precipitado blanco de amidonaftolsulfonato potásico, que observado al microscopio se presenta en hermosas láminas prismáticas del 6.º sistema.—La sal de sódio no precipita (3).

Investigación de los metalóides y sus compuestos ácidos.

—No existe como para los metales una série de reactivos, cuyo empleo metódico permita la separación sucesiva de todos los metalóides ó de sus compuestos ácidos unos de otros.

Mediante ciertos ensayos preliminares se puede obtener indicaciones de gran valor acerca del número y naturaleza de los ácidos ó metalóides que después es necesario investigar de una manera especial.

El empleo metódico de los reactivos nitrato de bario y nitrato de plata permiten dividir todos los ácidos en tres grupos:

1.º—Grupo sulfúrico.

2.º—Grupo halógeno ó clorhídrico.

3.º—Grupo nítrico.

Al grupo sulfúrico pertenecen los ácidos que no son precipitables por el nitrato argéntico en solución acidificada con ácido ní.

(1) The separation and identification of Potassium and sodium by D. ALBERT KREIDER and J. E. BREEKENRIDGE.—*The Chemical News*, Vol. LXXIV, N.º 1928, pág. 227. 1896.

(2) American Journal Scienti. XIX, 443.

(3) Reacciones de las sales metálicas con el amidonaftolsulfonato sódico (iconógeno) ó amónico 1. 3. 6 por E. PIÑERÍA ALVAREZ. (Trabajo inédito).

trico, por ser los compuestos de plata solubles en estas condiciones, pero precipitan por el nitrato de bario en solución neutra.

Este grupo se divide en tres subgrupos.

En el 1.º están los ácidos sulfúrico é hidrofluosilícico cuyas sales de bario no se disuelven en el ácido clorhídrico diluido y frío.

En el 2.º se comprenden los ácidos carbónico, sulfuroso é hiposulfuroso, cuyas sales de bario son solubles en el ácido clorhídrico diluido y frío con desprendimiento de gases.

Y en el 3.º se incluyen los ácidos fosforoso, hipofosfórico, fosfórico, metafosfórico, pirofosfórico, bórico, fluorhídrico, silícico, oxálico, iódico, crómico, arsenioso, arsénico, antimónico, piroantimónico, y molibídico, cuyas sales de bario se disuelven en el ácido clorhídrico diluido y frío sin desprendimiento sensible de gases.

Advertencias.—El borato de bario al descomponerse por el ácido clorhídrico, puede dejar un precipitado de ácido bórico si se opera con poco ácido clorhídrico, de modo que no exista bastante líquido para disolverle.

El silicato de bario, por la acción del mismo ácido clorhídrico da ácido silícico hidratado, que puede precipitarse á la manera del ácido bórico, pero mucho más fácilmente que éste por ser menos soluble que él.

El ácido oxálico se incluye entre los ácidos inorgánicos por sus analogías con los de este grupo, y por no dejar carbón como residuo al someterle á la acción del calor que es un carácter de los ácidos inorgánicos.

El ácido iódico se precipita por el nitrato de plata en solución ácida si el líquido no es muy diluido.

Y por último los ácidos de radicales metálicos, (metaloidicos se encuentran en la investigación de los metales, del mismo modo que los ácidos selenioso, selénico, iódico, sulfuroso é hiposulfuroso.

Y por esta razón algunos Químicos como FRESSENIUS han hecho con ellos un grupo aparte.

El grupo 2.º denominado clorhídrico, comprende los ácidos que son precipitables por el nitrato de plata en presencia del ácido nítrico libre: es decir, los que forman compuestos argénticos insolubles en el ácido nítrico diluido y frío. Los compuestos de bario de estos mismos ácidos son solubles en el agua, y por consiguiente el nitrato de bario no da precipitado alguno con ellos en líquido acuoso neutro.

Los ácidos de este grupo son el *clorhídrico*, *bromhídrico*, *iodhídrico*, *cianhídrico*, *ferrocianhídrico*, *ferricianhídrico*, *sulfhídrico*, *sulfocianhídrico*, *iódico* é *hipocloroso*.

Advertencia.—El *iodato argéntico* es algo soluble.

El *ácido hipocloroso puro* no precipita por el nitrato de plata, y por tanto, pertenece realmente al grupo siguiente, (nitríco). Pero se incluye en éste, porque jamás se presenta al análisis en aquel estado, sino unido con el clorhídrico (cloruros).—Además el hipoclorito argéntico es muy poco estable, descomponiéndose rápidamente en cloruro de plata: de suerte que la presencia de un hipoclorito se reconoce prácticamente con el nitrato de plata como los restantes ácidos del grupo.

Los *ácidos hipofosforoso* y *fosforoso* dan compuestos argénticos solubles en el ácido nitríco; pero inmediatamente, ó al poco tiempo se forma por reducción un precipitado de plata metálica.

El grupo 3.º comprende los ácidos nitroso, nítrico, hipocloroso, cloroso, clórico, peclórico é hipofosforoso, que forman compuestos solubles en el agua con la plata y el bario; y, por consiguiente, no producen precipitado con el nitrato de plata en solución nítrica, ni con el cloruro ó nitrato de bario en solución neutra.

Advertencias.—El *ácido hipofosforoso* no da precipitado de hipofosfito argéntico por ser éste soluble en el ácido nitríco diluido, pero produce rápidamente por reducción un precipitado gris de plata metálica.

El *ácido hipocloroso puro* forma una sal argéntica soluble, que se descompone en clorato soluble y cloruro que se precipita.—Los hipocloritos como hemos dicho están siempre asociados con los cloruros, y por esto se ha incluido entre los halógenos esta clase de compuestos.

El *ácido cloroso* no precipita la plata más que en solución neutra concentrada.

Y hecha esta división se procede después al análisis de cada uno de los grupos.

Los ensayos preliminares al soplete nos dan indicaciones valiosas acerca de la presencia de los ácidos silíceos, el fosfórico y bórico, el sulfúrico y el cuerpo simple azufre.

La acción de un ácido sobre el residuo de evaporar una pequeña parte de la disolución de la substancia ó substancias que se analizan, da lugar al desprendimiento de ácidos más débiles ó más volátiles, como por ejemplo cuando se emplea como reacti-

vo el ácido sulfúrico, y se desprenden el gas carbónico, el sulfhídrico, sulfuroso, cianhídrico, etc.

El reconocimiento del disolvente más apropiado de la sustancia que analizamos, nos permite también prever la existencia de algunos géneros salinos.—Así, por ejemplo, si el cuerpo no cede nada al agua, no contendrá nitratos, ni cloratos, porque estas sales son solubles.

La investigación de los metales, que por diferentes razones debe preceder á la de los ácidos ó metalóides, nos permite reconocer *á priori* la ausencia de algunos de estos cuerpos. En efecto, si se encuentra la plata en una sustancia soluble en el agua, están excluidos el cloro, bromo, iodo, cianógeno, ferrocianógeno, ferricianógeno, ácido carbónico, fosfórico, crómico, arsenioso, arsénico, etc.

Y de una solución conteniendo bario, están también excluidos los radicales y residuos negativos que precipitan este metal, como por ejemplo el ácido sulfúrico, carbónico y crómico.

Además al investigar los metales se comprueba la existencia de los siguientes ácidos.

1.º—Al agregar el ácido clorhídrico á las soluciones alcalinas para acidificarlas, ó á las neutras ó ácidas para formar el precipitado clorhídrico, se pueden reconocer el ácido carbónico, el sulfhídrico, cianhídrico, sulfuroso, el cloro de los cloratos, y también los ácidos silíceo, titánico, molíbico, etc., que se precipitan en ciertos grados de concentración de las soluciones salinas.

2.º—Por la adición del ácido sulfhídrico á la solución acidificada para obtener el precipitado de sulfuros, se pueden obtener indicaciones acerca de la presencia del ácido crómico, si se precipita azufre, y la solución se pone verde; del permangánico si se forma precipitado de azufre, y la coloración roja ó violeta desaparece; del nítrico, cloro, bromo y iodo libres, cuando se produce simple depósito de azufre; de los ácidos arsenioso y arsénico, etc., por los precipitados de sulfuros correspondientes.

3.º—Al precipitar con el sulfuro amónico los metales del grupo del cromo y del manganeso se pueden encontrar los ácidos

crómico y mangánico bajo forma de sesquióxido de cromo y de sulfuro de manganeso, así como los ácidos fosfórico, bórico y silícico, fluorhídrico y oxálico.

Y por último: con el ensayo por *via seca*, mediante el ácido sulfúrico concentrado ó el bisulfato potásico, se pueden obtener indicaciones importantes, como ya hemos dicho, acerca de un gran número de ácidos.

Teniendo en cuenta todas estas indicaciones, para proceder á la investigación de los ácidos hay que emplear una disolución.

Se puede operar sobre una solución acuosa neutra de la substancia; sobre una solución ácida, que se puede neutralizar por amoniaco sin dar precipitado: sobre una solución sódica obtenida por ebullición con carbonato sódico, en el caso de ser ácida la primitiva, ó por fusión con dicho cuerpo si la substancia era sólida é insoluble en los ácidos; y finalmente, sobre una solución ácida ó acuosa de la cual se han separado mediante el ácido clorhídrico, sulfhídrico, sulfuro amónico y carbonato amónico, ó por solo alguno de estos reactivos generales, todos los metales que puedan estorbar al objeto que nos proponemos.—En este último caso la solución se neutraliza después por la sosa el amoniaco, ó por el ácido nítrico diluido.

En rigor se puede emplear cualquiera de estas soluciones, pero no son siempre igualmente convenientes.

Si elegimos, por ejemplo, la solución acuosa conteniendo todos los ácidos ó metaloides, y los metales, es necesario saber la naturaleza de estos últimos, porque si la solución encierra plomo, es necesario usar el nitrato de bario en vez de cloruro al investigar los ácidos, porque el precipitado de cloruro de plomo podría muy bien dar lugar á errores.

Si operásemos con una solución acuosa, procedente de la acción del agua destilada sobre la substancia fundida con carbonato sodopotásico es preciso no olvidar que encierra un exceso de carbonato alcalino, que hay que destruir con el ácido nítrico ó clorhídrico hasta neutralización. Y además es necesario tener en cuenta que el arsénico, antimonio y estaño pueden pasar, parcialmente á lo menos, á la solución sódica, bajo forma de combinaciones solubles, lo mismo que el aluminio ó una pequeña cantidad de plomo ó de magnesio. Este último cuerpo pasa sólo en el caso de encontrarse en presencia de sales amónicas no completamente volatilizadas. Así que pudiera ser necesario eliminar alguno de estos cuerpos por el ácido sulfhídrico ó el carbonato amónico, como por ejemplo el arsénico para caracterizar el ácido fosfórico.

Si hubiésemos elegido una solución sódica alcalina, obtenida haciendo hervir la solución ácida primitiva con un exceso de carbonato sódico, es preciso recordar que los silicatos, fosfatos, y fluoruros alcalino-té-

reos en solución ácida, no ceden más que parcialmente sus ácidos al carbonato alcalino.

Y por último: una solución ácida preparada directamente con una porción de la substancia primitiva, no debe utilizarse jamás para la investigación de los metalóides ó ácidos, si bien puede emplearse para ensayos especiales.

En primer lugar, al disolver el cuerpo pueden volatilizarse ciertos ácidos débiles; y además hay que tener en cuenta el ácido empleado para disolver la substancia, porque este no puede investigarse después en la solución obtenida.

Si hemos hecho uso, por ejemplo, del ácido clorhídrico, no se puede proceder á la investigación de los incluidos en el grupo halógeno. Y si hemos empleado otro ácido mineral, siendo la substancia insoluble en el agua, no es posible generalmente neutralizar la solución, sin que esta produzca un precipitado de compuestos metálicos insolubles en los líquidos neutros, y estos compuestos pueden arrastrar numerosos ácidos del grupo sulfúrico.

Es, pues, necesario, cuando queremos servirnos de soluciones ácidas, eliminar previamente los metales. Pero un filtrado resultante de la eliminación de los metales por los reactivos ácido clorhídrico, sulfhídrico, sulfuro amónico, puede servir para la investigación de los ácidos del grupo sulfúrico, pero no conviene para los del clorhídrico, por causa de las cantidades de este ácido y cloruro amónico que se han añadido.

Además la eliminación del gas sulfhídrico por el calor, y la del cloruro amónico y ácido clorhídrico por calcinación, podría ser también causa de que se volatilizasen ciertos cuerpos de carácter negativo.

En resumen: *cuando tenemos una substancia insoluble en el agua, lo mejor, ordinariamente, es disgregarla en vez de obtener un líquido ácido, se utilizará una porción para ensayos especiales, y otra se transforma en solución sódica alcalina.*

De una manera general podemos decir, que las condiciones más ventajosas para la investigación de los metalóides y sus compuestos ácidos, se encuentran realizadas cuando se opera con una solución acuosa, y esta no contiene más que metales alcalinos.

A continuación exponemos cómo se pueden obtener las soluciones preferibles en los diferentes casos que pueden ocurrir, y su división en partes para efectuar los trabajos analíticos.

1.º—*Substancia soluble en el agua.*—Nos servimos siempre de preferencia en este caso de la solución acuosa, dividiéndola en tres porciones distintas para la investigación de los tres grupos

de ácidos, y una cuarta mayor que las otras para los ensayos especiales.

Es preciso tener en cuenta, para la elección de reactivos, la naturaleza de los metales presentes; y en algunos casos será necesario eliminar ciertos cuerpos, como por ejemplo el arsénico mediante el sulfhido hídrico, si se quiere investigar el ácido fosfórico.

2.º—*Substancia insoluble en el agua y en los ácidos.*—En este caso se hará la disgregación de la substancia fundiéndola con carbonato sodopotásico, y después de fría se somete la masa fundida á la acción del agua.—La solución acuosa obtenida se neutraliza con ácido nítrico, se elimina el gas carbónico por el calor, y se divide en cuatro porciones, que se utiliza como hemos dicho antes.

3.º—*Substancia insoluble en el agua, pero soluble en un ácido mineral.*—Cuando la substancia reúne las propiedades indicadas, ó bien se disuelve en un ácido, ó se disgrega por fusión con carbonato sodopotásico como en el caso anterior.

Si disolvemos la substancia en un ácido, debemos observar los desprendimientos gaseosos, y después se pueden practicar directamente los ensayos sobre porciones distintas de la disolución; ó también se hace hervir antes con carbonato sódico en exceso, se filtra, se neutraliza con ácido nítrico, y se procede como en el primer caso. Este último procedimiento es siempre el preferible.

Investigación de los tres grupos analíticos de ácidos minerales.—Según la solubilidad ó insolubilidad en el agua y el ácido nítrico de los compuestos de bario y de plata formados por los ácidos; se pueden estos dividir en tres grupos.

Se comprueba la presencia ó ausencia de toda una serie de ácidos, observando si se produce ó no precipitado al agregar cloruro de bario á una solución neutra, y nitrato de plata á una solución ácida.

Si ninguno de estos dos reactivos dá reacción positiva, se puede afirmar que la solución no encierra ácidos pertenecientes á los grupos sulfúrico y halógeno.

Si el nitrato de plata no dá precipitado, pero se obtiene con el cloruro de bario en solución neutra, es preciso investigar los ácidos del primer grupo citado.

Y es claro que también pueden existir á la vez en una disolución, ácidos pertenecientes á los tres grupos sulfúrico, halógeno y nítrico.

I.—*Acidos del grupo sulfúrico*.—Cuando nos proponemos investigar los ácidos del grupo sulfúrico, podemos emplear las siguientes disoluciones.

1.^a—Una solución acuosa conteniendo todos los metales y ácidos.

2.^a—Una solución ácida que se puede neutralizar por el amoniaco sin dar precipitado.

3.^a—Una solución sódica, obtenida por ebullición con el carbonato en el caso de líquidos ácidos, ó por fusión con carbonato sódico si la substancia era insoluble en dichos cuerpos.

4.^a—Una solución acuosa ó ácida de la cual se han eliminado todos los metales precipitables por los reactivos generales. Esta solución se neutraliza por la sosa ó el ácido nítrico.

Neutralizada la solución sobre que se va á operar, se le adiciona nitrato ó cloruro de bario, y si no se obtiene precipitado alguno se infiere que la solución no encierra ácidos del grupo sulfúrico.

La formación de un precipitado indica, por el contrario, la presencia de estos ácidos. Este precipitado se recoge en un filtro, se lava y guarda para el análisis especial.

Observaciones.—En el caso de que dispusiéramos de poca substancia, y fuese necesario investigar en el líquido filtrado los ácidos del grupo siguiente (clorhídrico), se debe emplear el nitrato de bario en vez del cloruro de este metal. Y lo mismo haríamos si operásemos sobre una solución conteniendo plomo, plata y sales mercuriosas.

Es igualmente necesario advertir, que en una solución ácida ó acidificada con ácido nítrico, es inutil investigar el ácido hiposulfuroso. Y también debemos recordar, que los boratos y fluoruros de bario en presencia de sales amónicas no son precipitables; y que por esta razón, cuando se sospecha la presencia del ácido bórico ó del fluorhídrico, será preferible neutralizar la solución con la sosa en vez del amoniaco.

II.—*Acidos del grupo halógeno ó clorhídrico*.—En la investigación de los ácidos del grupo halógeno distinguiremos dos casos:

(A).—*Cuando no existen en la disolución más que los ácidos clorhídrico, bromhídrico, iodhídrico y cianhídrico.*

(B).—*Cuando contiene todos los ácidos del grupo.*

En el primer caso (A) se operará sobre una solución acuosa ó nítrica; sobre una solución de la que se han eliminado los metales haciendo hervir el líquido primitivo con el carbonato sódico; ó sobre una solución acuosa proveniente de disolver en el agua el producto de fusión de la substancia con dicho carbonato.

Si no se dispone de bastante cantidad del cuerpo que se analiza, se puede emplear también el filtrado de la precipitación anterior por el nitrato de bario en solución neutra.

Acidificada la solución sobre que vamos á operar por el ácido nítrico, se agrega nitrato argéntico en ligero exceso. Se opera primero sobre una pequeña parte de la disolución, y si en este ensayo preliminar no se forma precipitado, se infiere que no hay ácidos del grupo de los halógenos, pero si se produce, se opera sobre mayor cantidad y se reserva el precipitado para el análisis especial.

En el segundo caso (B) se opera sobre una solución primitiva acuosa, ó sobre otra obtenida por ebullición con un exceso de carbonato sódico, y en ciertos casos con sosa. Cuando la presencia de los ferrocianuros y ferricianuros haya sido comprobada por un ensayo preliminar, y no nos preocupan las transformaciones que estos experimentan al fundirlos con carbonato sódico, puede igualmente emplearse una solución acuosa obtenida con el producto de fusión de la substancia y dicho carbonato.

En este caso se opera, como en el anterior, agregando ácido nítrico hasta reacción débilmente ácida, y después un ligero exceso de nitrato de plata.

III.—*Ácidos del grupo nítrico.*—Se opera casi siempre sobre una parte de la solución primitiva acuosa, y raras veces sobre otra de la que se han eliminado previamente los metales por la acción del carbonato sódico. Los ácidos de este grupo pasan todos á la solución acuosa, por ser sus compuestos metálicos solubles en el agua. Y hasta los mismos nitratos básicos ceden

suficientes cantidades de ácido, para que puedan ser caracterizados.

Cuando las sustancias se disuelven total ó parcialmente en el agua, es preciso investigar en esta solución los ácidos del grupo, cualquiera que sean los restantes que se hayan encontrado.

A veces, conviene practicar, sobre el residuo de la solución ó sobre porciones de la sustancia sólida, los ensayos para investigar estos ácidos.

Análisis especial de cada uno de los tres grupos de ácidos minerales.—*I.*—*Grupo sulfúrico.*—Se observa primero el aspecto, el color y la densidad del precipitado.—El sulfato de bario es blanco: todas las restantes sales báricas que puede contener, salvo el cromato que es amarillo, son también blancas pero mucho más ligeras.

Se somete enseguida el precipitado á la acción del ácido clorhídrico diluido. Se opera lavándole antes por decantación, ó mejor sobre un filtro, perforando después el papel de éste y haciendo caer el precipitado en un vaso, agregando ácido clorhídrico diluido hasta reacción fuertemente ácida, y calentando moderadamente.

Se observa si el precipitado es insoluble ó soluble, si hay desprendimiento de gases ó nó, y si hay formación de un precipitado al agregar amoniaco á la solución clorhídrica.

1.^a—Si el precipitado se disuelve totalmente en el ácido clorhídrico, no existen el sulfúrico, ni el hidrofusosilícico.—Si no desaparece es prueba de la presencia de dichos ácidos. Todos los demás pueden hallarse en la solución clorhídrica.

2.^o—Si durante la acción del ácido clorhídrico se ha producido un desprendimiento de gases sin formación de depósito alguno, es que existen los ácidos carbónico ó sulfuroso, de olor característico. Y si al mismo tiempo que se desprende gas sulfuroso se forma un precipitado de azufre, puede ser debido al ácido hiposulfuroso.

3.^o—Si la disolución en el ácido clorhídrico se ha efectuado sin desprendimiento de gases, los ácidos antedichos no existen;

pero pueden hallarse presentes el fosfórico, oxálico, bórico, fluorhídrico, silícico, etc.

4.º— Si operando sobre el precipitado con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico se forma otro de color blanco, pueden hallarse presentes los ácidos bórico ó silícico, que se depositarán solo en el caso de que no exista bastante cantidad de líquido para disolverlos.—El aspecto es muy diferente del que tiene el precipitado de las sales de bario.

5.º— Y por último: á una parte de la disolución clorhídrica, previamente calentada para eliminar los ácidos volátiles se le agrega amoníaco hasta neutralización, y si se forma un precipitado, este puede ser de ácido fosfórico, oxálico, bórico, fluorhídrico ó silícico.

Identificación de los diversos ácidos de grupo sulfúrico.

— Generalmente esta investigación metódica no basta para reconocer con toda seguridad los diversos ácidos del grupo, cuando las mezclas son muy complejas.—Es necesario entonces emplear ciertas reacciones especiales, características de los ácidos cuya presencia ó ausencia no ha sido suficientemente demostrada.

Vamos á consignar algunos ensayos que han de practicarse con el fin antedicho, sobre la solución clorhídrica, sobre el precipitado de sales de bario soluble é insoluble en el ácido clorhídrico, y sobre la solución primitiva que se ha empleado para investigar los ácidos del grupo.

Ácidos sulfúrico é hidrofluosilícico.—El precipitado insoluble en el ácido clorhídrico, que es de sulfato é hidrofluosilicato de bario, puede ensayarse del modo siguiente:

(A).—Calentando una pequeña porción con carbonato sódico sobre el carbón, empleando una llama reductora: el sulfato se transformará en sulfuro, y después se ensaya este con el nitroprusiato sódico sobre un vidrio de reloj, ó con una lámina de plata.

(B).—Otra parte del mismo precipitado se calienta con ácido sulfúrico concentrado en un crisolito de platino, y si existen hidrofluosilicatos se formará ácido fluorhídrico y fluoruro de silicio, fácilmente reconocibles por la propiedad que tiene el

primero de corroer el vidrio y amarillear el papel de *Pernambuco*, y el segundo la de producir sílice gelatinosa reaccionando con el agua.

Ácido carbónico.—El ácido carbónico se reconoce en la sustancia primitiva ó en el precipitado de sales de bario, porque al adicionar el ácido clorhídrico, se produce viva efervescencia, y el gas desprendido comunica al papel azul de tornasol, ligeramente humedecido, una coloración roja y pasajera, y también precipita el agua de cal.

Ácido sulfuroso.—Una pequeña parte del precipitado de las sales de bario sometido á la acción del ácido clorhídrico, desprende gas sulfuroso, si hay sulfitos, reconocible por su olor, y por la propiedad de azulear en el primer momento, y después decolorarle, un papel impregnado en una solución de iodato sódico con engrudo de almidón.

Otra porción del precipitado se somete en un tabito de ensayo á la acción del ácido clorhídrico, calentando suavemente, y el gas que se produce se recoge en unas cuantas gotas de agua.—Si esta adquiere olor sulfuroso y decolora el ioduro potásico iodurado, produciendo ácido sulfúrico que precipita con el cloruro de bario, y además los ácidos al actuar sobre la solución primitiva no precipitan azufre, es que hay sulfitos.

Existen otras muchas reacciones que pueden utilizarse para caracterizar los sulfitos.—Agregando, por ejemplo, á la solución neutra un poco de sulfato de zinc y nitroprusiato sódico en exceso, el líquido adquiere color rojo vivo, si hay sulfitos.—La reacción se hace muy sensible, si se adicionan algunas gotas de prusiato amarillo, ó se agrega un exceso del nitroprusiato sódico. Con esta reacción se pueden descubrir los sulfitos en presencia de sulfuros é hiposulfitos. Basta agregar sulfato de zinc en exceso para formar sulfuro zíncico con todos los sulfuros presentes, filtrar, y sobre el líquido, exento de sulfuros, continuar el ensayo: los hiposulfitos no producen la coloración antes citada.

El ácido sulfuroso jamás se encuentra en una solución conteniendo ácido crómico, permangánico, cloro, bromo, iodo, etc., á causa de sus propiedades reductoras; y por virtud de estas, los sulfitos dan con el nitrato de plata un precipitado blanco, que se ennegrece por la acción del calor depositándose plata metálica.

Estas reacciones de reducción las producen también otros compuestos como el ácido fosforoso, el cloruro estannoso, etc., que es preciso tener

en cuenta, si se opera sobre un líquido del cual no se han eliminado previamente.

Ácido hiposulfuroso.—Lo mismo que los sulfitos, no se encuentran jamás los hiposulfitos en una solución ácida conteniendo cuerpos oxidantes.

El hiposulfito de bario es bastante soluble en el agua para que si la solución es diluida, y se opera en caliente, puedan separarse á lo menos, los sulfitos é hiposulfitos.

Las reacciones de entrambas clases de cuerpos son análogas, y sus principales diferencias consisten, en que por adición de un ácido á la solución que contiene hiposulfitos, se precipita azufre á la vez que se desprende gas sulfuroso; en que, como hemos dicho antes, los hiposulfitos con el sulfato de zinc y el nitroprusiato sódico no dan coloración roja; y, por último, en que con el cloruro férrico (solución neutra), producen antes de la reducción y precipitación de azufre, una coloración violada, en tanto que los sulfitos la dan roja parduzca.

De modo que para investigar el ácido hiposulfuroso en presencia del sulfuroso, basta observar si por la adición de ácido clorhídrico á la solución con que se opera, se produce precipitación de azufre, al mismo tiempo que se desprende gas sulfuroso; pero es preciso tener seguridad de que no hay sulfuros.

Para reconocer la presencia del gas sulfuroso, cuando se ha comprobado la del ácido hiposulfuroso, no es suficiente el desprendimiento del primer gas citado.

En este caso se investiga el ácido sulfuroso (sulfitos) en una parte de la disolución mediante el nitroprusiato sódico.

En el caso citado antes de la presencia en el líquido de los sulfuros, sulfitos é hiposulfitos, se puede eliminar previamente el sulfuro con el sulfato de zinc en exceso, se filtra después, y con el líquido filtrado se practican dos ensayos: uno con el nitroprusiato, para caracterizar los sulfitos; y otro con una nueva porción del líquido, adicionándole un ácido para observar el precipitado de azufre.

También se puede operar del modo siguiente:

Comprobada la presencia de un monosulfuro, por la coloración violada que produce la solución con el nitroprusiano sódico se le agrega un soluto amoniacal de óxido de zinc, se hace hervir para expulsar el amoniaco, se separa el sulfuro y el óxido de zinc por filtración, y en el filtrado se investiga el hiposulfito.—A este fin se adiciona al líquido cinco ó seis veces un volumen de alcohol de 95°, después se vierte un

reactivo que se prepara haciendo una solución acuosa concentrada de subnitrate de bismuto y de nitrato potásico, con la cantidad de ácido nítrico indispensable para disolver la sal de bismuto. En presencia del hiposulfito este reactivo determina la formación inmediata de un precipitado muy denso, amarillo, de hiposulfito bismútico potásico, que se deposita rápidamente. Continuando la adición del reactivo se produce, cuando todo el hiposulfito se ha precipitado, otro de color blanco indicando la presencia del sulfito.—Como comprobación se filtra, y al filtrado se agrega ácido iódico, engrudo de almidón y un poco de ácido acético, que en presencia del sulfito produce la coloración azul del ioduro de almidón (1).

Acido fosfórico.—Si el ácido fosfórico está combinado con una tierra alcalina, se precipitará con los metales de la sección del hierro.—La ebullición del líquido con carbonato sódico no separa, en unión con las tierras alcalinas, más que una pequeña cantidad del ácido fosfórico combinado. Para conseguirlo totalmente debe fundirse la substancia con carbonato sódico.

Recordaremos también, que para obtener las reacciones características del ácido fosfórico es preciso eliminar previamente el ácido arsénico con el sulfhido hídrico, y que el precipitado de fosfato de bario es fácilmente soluble en el ácido clorhídrico reprecipitándose por adición de amoniaco.

La solución clorhídrica, ó la que se produce sometiendo una porción del precipitado á la acción del ácido sulfúrico diluido, y en exceso, da, después de filtrado, las reacciones del ácido fosfórico.—Así que agregando al líquido obtenido después de neutralizado, una solución de nitrato de plata, origina un precipitado amarillo de fosfato argéntico soluble en amoniaco y en ácido nítrico.

La mixtura magnesiana producirá un precipitado blanco cristalino de fosfato magnésico amónico.

Y, por último: por adición de la solución molíbdica se obtendrá un precipitado de color amarillo; pero es preciso eliminar el ácido arsénico que origina un precipitado análogo, así

(1) Contributions á l'analyse qualitative por M. M. PIÑERÚA ÁLVAREZ et FERDINAND JEAN.—"Revue de Chimie Analytique," n.º 21, Jeudi 7 Novembre—1895—París; y "Repertoire de Pharmacie," 10 Octobre—1895—París.

como el silíceo que produce una coloración amarillenta, la cual podría ser causa de error.—Debemos advertir, que conviene hacer el ensayo agregando poco á poco la solución fosfórica á un grande exceso de reactivo, y calentar de 50 á 60°.

Ácido bórico.—El borato de bario se puede descomponer sometiéndole á la acción del ácido clorhídrico suficientemente concentrado, produciéndose un precipitado blanco, cristalino, de ácido bórico, que es soluble en agua caliente.

Esta solución, ó una parte de la que ha servido para producir el precipitado de sales de bario, puede emplearse para investigar el ácido bórico empleando el papel de cúrcuma.

Si una porción del precipitado bórico, desecado convenientemente, se pone en un tubo de ensayo con fluoruro de calcio y ácido sulfúrico de 66°, y se calienta, se producirá trifluoruro de boro gaseoso, que recogido en el agua dá ácido bórico; y con el alcohol, borato de etilo que arde con hermosa llama verde.

Ácido fluorhídrico.—El precipitado de fluoruro de bario es muy voluminoso, y difícilmente soluble en el ácido clorhídrico con eliminación de fluorhídrico.

Para reconocer este cuerpo se puede emplear, ó una parte del precipitado de sales de bario, si se ha formado en ausencia de sales amoniacales, ó bien una parte de la substancia primitiva si es sólida, ó también el residuo de evaporar la solución.

A una parte de este residuo, ó del precipitado, ó de la substancia primitiva, se le agrega ácido sulfúrico concentrado, y se desprenderá ácido fluorhídrico que corroe el vidrio y amarillea el papel *Pernambuco*.—Se hace sensible la acción corrosiva del ácido fluorhídrico operando con un tubo estrecho.

Si la substancia encierra sílice, se desprenderá fluoruro de silicio igualmente gaseoso, pero que no corroe el vidrio. Se comprueba la presencia de este gas, introduciendo en el tubo con que se opera un hilo de platino que lleva una gota de agua en un anillo hecho en su extremidad. El fluoruro de silicio descompuesto por el agua da sílice gelatinosa, que forma una película mate en la superficie de la gota.

Acido silícico.—Este ácido no se precipita por el nitrato de bario, á no estar en solución muy concentrada, porque el silicato de bario es bastante soluble.

Sometido á la acción del ácido clorhídrico se descompone, y deja un residuo gelatinoso, que por desecación se transforma en un polvo blanco, insoluble en el ácido clorhídrico, que es fácil de caracterizar con la perla de sal de fósforo (esqueleto silíceo).

Para investigar la sílice en el precipitado se porfídiza con un peso igual al suyo de espato fluor, exento de sílice, y en un crisol de platino se calienta la mezcla con ácido sulfúrico concentrado. En presencia de ácido silícico se produce fluoruro de silicio gaseoso, cuyo desprendimiento se favorece adicionando un pequeño fragmento de zinc. Una gota de agua á la extremidad, en forma de anillo, de un hilo de platino colocado encima del crisol, se recubrirá de una película de sílice gelatinosa, si la proporción en que está el ácido silícico no es demasiado débil. Si hay poca sílice, también se descompone con el agua el fluoruro de silicio que se forma, pero el exceso de ácido fluorhídrico producido por el espato fluor le redisuelve, y no se observa fenómeno alguno.

Debemos advertir, que raras veces se encontrará este ácido en el precipitado de compuestos de bario, porque la sílice hidratada es muy poco soluble en líquidos neutros, y cuando la solución es alcalina se precipita por el ácido clorhídrico y se hace insoluble por evaporación y desecación. Además, cuando se tiene indicaciones previas acerca de la existencia de este cuerpo, se elimina directamente por evaporación del líquido primitivo que se analiza con ácido clorhídrico, ó bien se funde la substancia si es sólida con los álcalis, y la solución acuosa de la masa fundida se evapora con ácido clorhídrico.

Acido oxálico.—El precipitado de oxalato de bario sometido á la acción del ácido sulfúrico concentrado en un tubo de ensayo, produce gas carbónico y óxido de carbono.

Sometido á la acción del ácido sulfúrico diluido, el líquido que resulta decolora el permanganato potásico.

Efectuando la investigación de este ácido, con una solución obtenida haciendo hervir el líquido primitivo con carbonato sódico para eliminar los metales, acidificándole con ácido acético, y agregando después cloruro cálcico, se forma oxalato cálcico blanco, cristalino, insoluble en los ácidos oxálico y acético libres, en los álcalis cáusticos, y sales amónicas.

La solución clorhídrica del precipitado de sales de bario también puede servir para investigar el ácido oxálico, adicionándole acetato sódico y cloruro cálcico. Y el precipitado de oxalato cálcico, si se mezcla con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico, producirá gas carbónico.

Acido crómico.—Este ácido se puede caracterizar del siguiente modo.

En primer lugar recordaremos, que el precipitado es amarillo; y que disolviendo una porción en ácido clorhídrico, y calentando la solución, se desprende cloro.

La solución clorhídrica del precipitado conteniendo cromato de bario, es roja; y si se agrega alcohol, y se hace hervir, se vuelve verde, por causa de la formación de cloruro crómico. El alcohol se transforma en aldehído y cloroetilo.

Por la acción del cloruro estannoso, el gas sulfuroso, y el sulfhído hídrico, también experimenta la solución crómica la misma reducción.

Acido titánico.—El ácido titánico se encuentra generalmente mezclado con el silícico.

Se le reconoce mediante el soplete, y también mezclando los dos ácidos con el fluorhídrico en una cápsula de platino, y calentando la mezcla; el ácido silícico se volatiliza, y el titánico queda como residuo fijo.

Si fundimos el precipitado mixto de silicato y titánato de bario con sulfato ácido de potasio, se disuelve el producto de fusión en el agua, y se hace hervir después la solución acuosa, el ácido titánico se precipita.

Los restantes ácidos de este grupo se encuentran al investigar los metales.

II.—Grupo halógeno ó clorhídrico.—De los ácidos incluidos en este grupo vamos á investigar primero (A), *el clorhídrico, bromhídrico, iodhídrico y cianhídrico*. Y después (B), estos mismos ácidos asociados con *el ferrocianhídrico, ferricianhídrico, sulfhídrico y sulfocianhídrico*.

(A).—*Investigación de los ácidos clorhídrico, bromhídrico, iodhídrico y cianhídrico.*—A una pequeña parte de la solución acuosa

primitiva, de la sódica alcalina, ó del filtrado procedente de la separación de los ácidos del grupo anterior (sulfúrico, se le agrega ácido nítrico hasta ligera reacción ácida, y después nitrato argéntico en exceso; y si en este ensayo preliminar no se forma precipitado alguno, es que no hay ácidos del grupo clorhídrico. Y si por el contrario se forma algún precipitado, se opera sobre la mayor cantidad de la solución, se observa su color, se lava cuidadosamente, y después se introduce una porción de él en el tubo de ensayo, y se agrega una disolución al 15 por 100 de sesquicarbonato amónico (4 ó 5 veces el volumen del precipitado) y se calienta moderadamente.

1.º— Si se obtiene una disolución completa, esto indicará la ausencia del iodo y bromo, y la presencia del cloro ó del cianógeno, ó de entrambos cuerpos.

2.º— Si ha dejado residuo insoluble en el sesquicarbonato amónico, en este caso hay seguramente iodo ó bromo, ó los dos reunidos. Además pueden haber pasado á la solución amónica el cloruro y el cianuro de plata.

Análisis de la solución amoniaca.— Para comprobar la presencia del cloro ó del cianógeno en la solución amoniaca, se acidifica con ácido nítrico, y si encierra cloro ó cianógeno, el precipitado de cloruro y cianuro de plata se regenera.

(a). *Identificación del cloro.*— Una parte de la substancia primitiva ó de la solución sódica y mejor de la que se obtiene calentando con sosa cáustica el precipitado argéntico regenerado al acidificar la solución amoniaca con ácido nítrico, se evapora á sequedad; el residuo bien seco se mezcla con dicromato potásico en polvo y ácido sulfúrico concentrado, y se calienta en un tubo de ensayo provisto de un tapón con un tubo de vidrio dos veces encórvado en ángulo recto, terminando el extremo libre en otro tubo conteniendo amoniaco.— Los vapores que destilan si contienen cloro (cloruro de cromilo), forman con el amoniaco una solución amarilla de cromato amónico, dando las reacciones del ácido crómico (cromatos). Esta reacción no se produce en presencia del iodo.

(b). *Identificación del cianógeno.*— Si calentamos una pequeña

porción del cianuro de plata en un crisol de porcelana, el cianógeno se desprende y arde (si se aproxima una cerilla) con llama purpúrea. La plata queda como residuo, y el cloruro y bromuro resisten perfectamente una elevada temperatura, si ésta no se prolonga demasiado.

Sometida un pequeña porción del precipitado á la acción del ácido clorhídrico, se desprende ácido cianhídrico fácil de caracterizar.

Análisis del residuo insoluble en el sesquicarbonato amónico.

1.º—*Identificación del iodo.*—Se puede operar sobre la solución sódica, ó sobre el precipitado argéntico.—En este último caso el precipitado se transforma en solución sódica, haciéndole hervir con sosa cáustica, ó por fusión con carbonato sódico; se disuelve el producto de fusión en el agua destilada, y se filtra.

Una porción del soluto se introduce en un tubo de ensayo, y se adiciona cloroformo, bencina ó sulfuro de carbono, y después unas gotas de ácido nítrico amarillo (con vapores nitrosos), se agita la mezcla, y se observa la coloración que adquiere el líquido etéreo, el cloroformo ó el sulfuro de carbono.—El iodo comunica una hermosa coloración violada al sulfuro de carbono en que se disuelve, y después de decantar el líquido sobrenadante se le puede agregar engrudo de almidón, que adquirirá color azul.

La misma reacción se puede efectuar reemplazando el sulfuro de carbono, cloroformo, etc., por el engrudo de almidón, que tomará color azul si hay en realidad ioduro potásico disuelto.

2.º—*Identificación del bromo.*—(a).—*En ausencia de iodo.*—Cuando la reacción anterior no ha revelado la existencia del iodo se agrega directamente á la solución agua de cloro.—Si hay bromo será puesto en libertad, y se disolverá en el cloroformo ó en el sulfuro de carbono, coloreándolos de amarillo.—Para comprobar su presencia, se acumula la mayor cantidad posible de bromo en disolución clorofórmica, y se divide esta solución en dos partes.

A una de ellas se le agrega engrudo de almidón, y la otra se evapora con sosa cáustica, y se calienta con ácido sulfúrico concentrado para poner en libertad el bromo.

(b).— *En presencia de iodo.*— Si hay iodo en solución se agrega cloroformo, y después, poco á poco, ácido nítrico amarillo (con vapores nitrosos) hasta que una nueva adición no aumente el color violado del cloroformo.— El líquido acuoso ácido se decanta, se agrega agua de cloro, y si hay bromo en la solución se producirá una coloración amarilla, que se hace más sensible por nueva adición de cloroformo.

También se puede operar directamente con el agua de cloro sobre la solución acuosa en presencia del cloroformo, sin decantar el líquido sobrenadante.— Se agrega agua de cloro, gota á gota, á una pequeña parte de la solución convenientemente diluida para evitar el empleo de gran cantidad del reactivo, agitando después de cada adición, hasta que desaparece el color violado que adquiere el cloroformo.— A partir de este momento aparece la coloración amarilla rojiza, si hay bromo, por la adición de una nueva cantidad de cloro.

En vez del cloro se puede emplear ácido nítrico amarillo, ácido sulfúrico diluido y unas gotas de solución de nitrito potásico, y también cloruro férrico; pero la reacción es más lenta, y menos sensible con este último reactivo.

Cuando al lado de cantidades considerables de uno de los compuestos halógenos no hay más que mínimas porciones de otro compuesto también halógeno, los procedimientos antes consignados no dan más que indicaciones poco satisfactorias.

En este caso se puede operar por precipitación fraccionada, mediante el nitrato de plata, sobre un líquido muy diluido. El iodo se precipita antes que el bromo, y éste antes que el cloro, de modo que en la primera porción de precipitado se acumula el iodo, en la segunda el bromo, y en la última el cloro. Después se opera sobre cada precipitado parcial.

También puede precipitarse el iodo en frío por el sulfato de cobre y adición progresiva de hiposulfito sódico.— La solución filtrada contiene el bromo y el cloro.— Se somete ésta á la acción del sulfhido hídrico para precipitar el cobre, se filtra, y después de eliminar el sulfhido hídrico por suave calefacción, se agrega carbonato sódico y se evapora á sequedad.— El residuo se divide en dos partes, y en una de ellas se investiga el cloro por destilación con dicromato potásico y ácido sulfúrico, y en la otra se busca el bromo por el agua de cloro.

Gran número de procedimientos se han propuesto para determinar la presencia del cloro al lado del bromo y iodo.

Uno consiste en someter el precipitado de sales argénticas (insolubles en el ácido nítrico), después de lavado, á la acción del sesquicarbo-

nato amónico (4 ó 5 veces su volúmen de una solución al 15 por 100). Se deja en contacto y en frío algunos minutos, se filtra, al filtrado se agregan unas gotas de solución de bromuro potásico, y si el sesquicarbonato ha disuelto algo de cloruro argéntico, se formará un precipitado de bromuro argéntico, insoluble en la salamoniacal. Un ligero enturbiamiento no es suficiente para afirmar la presencia del cloruro.

Otro procedimiento para buscar el cloro al lado del bromo y iodo, está fundado en la descomposición que los bromuros y ioduros alcalinos experimentan, cuando se calientan sus disoluciones con ácido acético y peróxido de plomo.—Se agrega ácido acético á la solución sódica hasta reacción fuertemente ácida, después bióxido de plomo, se calienta el líquido en tanto que huele á bromo ó iodo, y se filtra. En el filtrado van los cloruros que permanecen inalterados.

Otros medios modernos de separación de los halógenos se fundan también en las propiedades diferentes de sus hidrácidos en presencia de los oxidantes, como el agua oxigenada, cromatos, arseniatos, permanganato, etc., acompañados frecuentemente de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico ó acético, ó de una sal fácilmente descomponible; pero siempre es necesario preparar una solución suficientemente diluida, para que la oxidación se limite á uno de los hidrácidos.

De todas las substancias oxidantes las solubles son las más perfectas y más regulares en su acción, y de entre éstas el permanganato potásico es el más enérgico.

Como ha demostrado PEAN DE SAINTE-GILLES, si se somete una mezcla de sales alcalinas halógenas en solución neutra ó alcalina, á la acción del permanganato potásico en exceso, todo el iodo, y el iodo solo, es oxidado; de modo que el ioduro es totalmente transformado en iodato, sin que los cloruros y bromuros sean alterados ni operando á 100°.

H. BAUBIGNY y P. RIVALS (1) han comprobado, que si á una solución de bromuros y cloruros alcalinos se agrega sulfato de cobre neutro, y enseguida un poco de permanganato potásico, el bromo del bromuro de cobre formado se separa, y evaporando el líquido á sequedad, redisolviendo en agua el residuo, y filtrando, se tiene solo el cloruro en solución.

Si se hallan el cloro, bromo y el iodo en presencia del cianógeno, es necesario eliminar este último para investigar los demás.—El precipitado mixto de sales argénticas se calcina en un crisol de porcelana, y solo el cianuro se descompone.—Fundiendo el residuo con carbonato sódico potásico, y disolviendo el producto de fusión en el agua, se tienen solo disueltas las sales alcalinas correspondientes al cloro, bromo y iodo, con el exceso de carbonato.

También puede transformarse por vía húmeda el residuo de la calcinación del precipitado argéntico con el carbonato sódico potásico.—

(1) Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, t. CXXIV, p. 954.—3 de Mayo de 1897.—París.—Y C. R., t. CXXV, pág. 607.—26 Octubre, 1897.

Para esto se somete á la acción del zinc y del ácido sulfúrico en el mismo crisol de porcelana en que se ha calcinado.—El hidrógeno reduce las sales argénticas á plata metálica, y los hidrácidos con el zinc forman cloruro, bromuro y ioduro de zinc, que se transforman en sales alcalinas por doble descomposición con el carbonato sódico.—Se separa el precipitado que se forma por filtración, y en el filtrado se encuentran las sales alcalinas correspondientes al cloro, bromo y iodo.

(B).—*Investigación de los ácidos clorhídrico, bromhídrico, iodhídrico, ferrocianhídrico, ferricianhídrico, sulfhídrico y sulfocianhídrico.*—Cuando se encuentran reunidos muchos ácidos de este grupo (clorhídrico), no bastan los caracteres del precipitado argéntico para determinar su presencia.—En este caso es necesario hacer, además del ensayo con el nitrato de plata, reacciones especiales sobre diversas porciones de la disolución, y eliminar algunos ácidos, especialmente el sulfhídrico.

Los ensayos son los siguientes:

Después de hacer actuar el ácido sulfúrico sobre una parte de la substancia sólida, ó del residuo de evaporar la disolución á sequedad, cuyo ensayo proporciona indicaciones muy útiles, se divide el líquido en varias proporciones.

(a) Se investiga el sulfhído hídrico en una de ellas por la adición de un ácido (desprendimiento de SH_2), ó también por el nitroprusiato.—Y si en efecto existe azufre, se elimina de todas las porciones de la solución destinadas á los restantes ensayos.

(b)—En otra parte de la disolución se determina el ferrocianógeno, agregando ácido sulfúrico diluido hasta reacción ácida, y enseguida cloruro férrico (formación de azul de Prusia).

(c)—Otra porción sirve para investigar el ferricianógeno mediante el sulfato ferroso (azul de Turnbull), después de eliminar el ferrocianógeno por un exceso de cloruro férrico.

(d)—Para comprobar la existencia del cianógeno ó del ácido cianhídrico, se practican los siguientes ensayos.

1.º—*Cuando la solución no contiene ferrocianógeno ni ferricianógeno.*

(a')—Se agrega ácido clorhídrico á una parte de la disolución y se desprenderá ácido cianhídrico.

(b')—A otra parte del líquido se le agrega sulfato ferroso, cloruro férrico, y sosa hasta reacción alcalina, se calienta, y después

se agrega ácido clorhídrico hasta reacción ácida, y se formará azul de Prússia. También se puede transformar el cianógeno en sulfocianógeno.

2.º— *Cuando en la solución existen el ferro y ferricianógeno con el cianógeno.*

Para investigar el ácido cianhídrico ó el cianógeno en este caso, se acidifica la solución con ácido clorhídrico, después se agrega carbonato cálcico recientemente precipitado, y se somete el líquido á la destilación á una temperatura de 50º, y el ácido cianhídrico destila solo.

También se puede operar eliminando el ferro y ferricianógeno mediante los sulfatos ferroso y férrico en solución débilmente ácida.—Se filtra, y el filtrado contiene el cianógeno ó ácido cianhídrico con un exceso de hierro.—Se agrega sosa en exceso, se digiere, y por adición de ácido clorhídrico se obtendrá azul de Prússia.

(e) El ácido sulfocianhídrico se reconoce, produciendo mediante el cloruro férrico en disolución ácida la coloración roja de sangre correspondiente; y si hay ferrocianógeno, se filtra para separar el precipitado azul, y se confirma dicha coloración en el filtrado.

(f)—Para averiguar si existen el cloro, bromo y iodo en presencia de los cuerpos precedentes, se comienza por eliminar á estos.

Si no hubiera más que sulfido hídrico, se puede eliminar por la acción del ácido nítrico, ó con agua oxigenada en solución amoniacal.

Si á la vez existen en la disolución todos los ácidos del grupo, se hace reaccionar el líquido con los sulfatos ferroso y férrico, y se precipitarán el sulfhídrico, ferro y ferricianhídrico. Se filtra, y el filtrado contiene el cianhídrico, sulfocianhídrico, el cloro bromo y iodo con un exceso de sales de hierro. Se adiciona ácido nítrico hasta reacción ácida y nitrato de plata, y entonces se formará un precipitado de cianuro, sulfocianuro, cloruro, bromuro y ioduro de plata. Este precipitado se lava, deseca, y calcina en un crisol de porcelana; el cianógeno se volatiliza, y quedará en el crisol plata, cloruro, bromuro y ioduro de este metal.

La mitad del residuo se funde con carbonato sódico en el mismo crisol que ha servido para la calcinación, se somete el producto de fusión á la acción del agua, y así se obtendrá una disolución alcalina conteniendo cloruro, bromuro y ioduro de sódio, que se analiza como ya hemos dicho anteriormente.

También se puede emplear el siguiente procedimiento que es preferible existiendo sulfocianuro. Se eliminan los ácidos sulfhídrico, cianhídrico, sulfocianhídrico, ferro y ferricianhídrico, fundiendo el residuo de evaporar á sequedad la solución con nitro y carbonato sódico.

Se somete la masa fundida á la acción del agua, y no pasarán más á la solución que el cloruro, bromuro, ioduro, carbonato, nitrato y nitrito sódicos.

III.—Grupo nítrico —Después de haber practicado el ensayo con el ácido sulfúrico sobre la substancia sólida, ó sobre el residuo de evaporar á sequedad la solución, se opera sucesivamente sobre porciones distintas del líquido acuoso primitivo, ó mejor del que se obtiene por ebullición con carbonato sódico.

(A).—*Investigación del ácido nítrico*.—A una parte de la solución se agrega ácido sulfúrico concentrado, y se producirán vapores rutilantes si los nitritos están en gran cantidad ó también se adiciona ácido sulfúrico diluido y permanganato potásico que se decolorará; ó el mismo ácido exento de vapores nítricos, ioduro potásico y almidón que adquirirá color azul.

Si estuviesen juntos *nitritos* y *nitratos* se agrega á la disolución ácido acético diluido y después engrudo de almidón iodurado obtenido con 1 % de almidón y 4 % de ioduro de cadmio, y el líquido adquirirá color azul (E. PIÑERÍA).—Este procedimiento es sensible á 0'5 mgr. de nitrito potásico por 1000 gramos de agua operando con 250 cm³ de agua, 3 cm³ de ácido acético y 5 cm³ de engrudo.

Si en la disolución no hubiese más que nitritos, una reacción de extraordinaria sensibilidad es la siguiente:

Se prepara un reactivo con 0^{gm},02 de naftol- β por cada 1 cm³ de ácido sulfúrico de 1'83, y se agregan á la solución, ó

mejor al residuo de evaporarla á sequedad, 8 ó 10 gotas de aquel y adquirirá una coloración roja muy intensa (E. PIÑERÚA) (1).

(B).—*Investigación del ácido nítrico.*

1.º—*En ausencia del nitroso.*—A una parte de la disolución se le agrega ácido clorhídrico y zinc, y después almidón y ioduro potásico que adquirirá color azul; ó se opera sobre el residuo con ácido sulfúrico concentrado y sulfato ferroso, que producen coloración parda; ó mejor con un reactivo hecho con 0,5^{ml} de resorcina y 1 cm³ de ácido sulfúrico de 66º, que producirá una hermosa coloración violada (E. PIÑERÚA) (2); ó también con la solución sulfúrica de difenilamina al 1 % que adquirirá color azul.

2.º—*En presencia del ácido nitroso.*—Se hace una destilación fraccionada del líquido sódico con ácido acético. La primera porción recogida contiene la mayor parte del ácido nitroso, y la última el nítrico.

También se pueden separar, sometiendo el residuo de evaporar á sequedad la solución sódica á la acción del alcohol, que disuelve el nitrato y no el nitrito.

(C).—*Investigación del ácido hipocloroso.*—Este ácido se investiga por el ácido clorhídrico diluido (desprendimiento de cloro); por el sulfato manganoso (precipitado pardo negruzco); por el acetato de plomo (precipitado amarillo, anaranjado, y después pardo); ó por el nitrato de plata (precipitado blanco de cloruro de plata).

(D).—*Investigación del ácido clórico.*—Si estuviese presente el hipocloroso, se precipita la disolución (no demasiado alcalina) por un exceso de sulfato manganoso en caliente, se filtra, se hace hervir con carbonato de sódio, y se vuelve á filtrar; se evapora á sequedad el filtrado, y se ensaya entonces el clorato con el ácido

(1) E. PIÑERÚA.—Sur quelques reactions colorées "Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris", t. CXXIV, n.º 6.—1897. "The Chemical News", de Londres.—8 de Febrero de 1897. "Gazzeta Chimica Italiana", 26 de Febrero de 1897.—"Chemiker Zeitung-Repert.", etc.

(2) E. PIÑERÚA.—"Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, 8 de Febrero de 1897, etc.

sulfúrico concentrado, ó con la solución de nitrato de plata, con cuyo reactivo no precipita sino después de calcinar el residuo de evaporar la solución á sequedad; ó también con la solución sulfúrica de resorcina ($0,6^{m}1$ en 1 cm^3) y tomará color verde muy intenso (E. PIÑERÚA) (1).

En ciertos casos, al investigar los ácidos de este grupo es preciso eliminar de la disolución algunos ácidos, como por ejemplo el clorhídrico, para evidenciar mejor la presencia del ácido clórico.

Cuando se hallan presentes, por ejemplo, cloruros, cloratos y nitratos, un procedimiento sencillo y exacto para su investigación es el siguiente.

La solución se precipita con un ligero exceso de acetato de plata, después se filtra para separar el cloruro, y el filtrado se acidifica con ácido acético, y por fin se calienta con granalla de zinc. En presencia del clorato se produce un nuevo precipitado blanco de cloruro de plata, por causa de la reducción del clorato á cloruro, y la de hallarse este en presencia de un exceso de acetato argéntico. Después que el líquido se aclara, porque toda la plata se ha reducido al estado metálico, se decanta, y á una porción de él se agrega nitrato argéntico, que precipita el ácido clorhídrico proveniente de la reducción del clorato. A otra porción alcalinizada por la potasa se le agregan algunas gotas del reactivo NESSLER, y un precipitado rojo indicará la existencia del amoniaco, resultante también de la reducción del nitrato por el zinc y el ácido sulfúrico (E. PIÑERÚA y F. JEAN) (2), (3).

Procedimientos físicos de análisis.—Al practicar un análisis cualquiera, aunque es preferible casi siempre emplear el procedimiento hidroquímico que acabamos de bosquejar, sobre todo siendo una substancia muy compleja, es indudable que en muchos casos conviene — sobre todo cuando la separación de los

(1) Loco citato.

(2) "Revue de Chimie Analytique", t. III, n.º 21 — París 1895.

(3) Para hacer el estudio completo de los reactivos y reacciones de los ácidos; véanse las páginas correspondientes á los géneros salinos en el TRATADO DE QUÍMICA MINERAL (METALÓIDES) por el DR. D. E. PIÑERÚA ALVAREZ.

diversos cuerpos que la constituyen está en parte ó totalmente efectuado—auxiliarse con las reacciones que estos dan por *vía seca* para acabar de caracterizarlos.

Y en muchos casos puede convenir también practicar el análisis mediante otros procedimientos físicos.

El que se funda en la descomposición por la corriente eléctrica de las sales metálicas disueltas, con formación de depósitos en los electrodos, ha recibido recientemente un gran número de aplicaciones por su sencillez, y es indudable que en día no muy lejano ha de ser adoptado en gran número de casos con preferencia á los antiguos procedimientos.

La *análisis electrolítica* á que nos referimos, se aplica hoy ya, no sólo á la determinación cualitativa y cuantitativa de los metales formando una sal, sino también á inquirir la composición de las mezclas y combinaciones más complejas.

La *análisis microquímica*, después de los trabajos realizados por BORICKY DE PRAGA, BEHERENS, HAUSHOFFER, KLEMENT y RENARD, LEHMANN, LEVY y BOURGEOIS, sirve—como la *análisis cromática y espectral*—para reconocer una substancia por muy exigua que sea la cantidad de que disponemos.

Y además se consigue descubrir las partes constituyentes de ciertas mezclas muy complejas, que á primera vista parecen de una perfecta homogeneidad. Los cuerpos obtenidos en forma de cristales, son casi siempre instantáneamente reconocidos, ya por la figura geométrica de éstos, ya por las agrupaciones características que ellos afectan, ó ya en fin por las propiedades ópticas que poseen.—Y si bien este exámen no basta por sí solo en muchos casos, sirve no obstante para la identificación de una substancia sobre cuya naturaleza hay ya indicaciones más ó menos numerosas. Desde este punto de vista presta importantes servicios, permitiendo operar rápidamente, y proporcionando datos exactos, cuando las substancias cristalizan con claridad.

Y por último: no son menos interesantes los procedimientos *refractométrico, reométrico, capilarimétrico, densimétrico, homeotrópico*, etc.

Nosotros vamos solo á ocuparnos en las siguientes páginas del estudio de la *análisis espectroscópica*, que es sin disputa una de las más brillantes conquistas de este siglo.

Análisis espectroscópica.—El análisis espectroscópico, dado á conocer en 1860 por KIRCHOFF y BUNSEN, *está fundado en la descomposición de la luz mediante el prisma y el estudio del espectro producido por este medio* (1).

Los rayos luminosos emitidos por ciertas substancias sometidas á una temperatura alta, como por ejemplo á la de la llama incolora de un mechero de Bunsen; ó bien los reflejados ó transmitidos por

(1) El análisis ó descomposición de la luz blanca del Sol mediante un prisma triangular de vidrio, y el exámen de las luces de colores diferentes (violado, índigo, azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo) producidas por este medio, y cuyo conjunto recibió el nombre de *espectro solar*, se debe al inmortal Físico inglés SIR ISAAC NEWTON.

Posteriormente WOLLASTON en 1802, observó por primera vez que el espectro de la luz solar no era continuo, sino que estaba atravesado en toda su extensión por ciertas líneas oscuras muy finas. Y por último: el célebre óptico bávaro FRAÜNHOFER en 1814, llegó á contar hasta 590 de estas rayas, de las cuales 8 que son las más importantes, distribuidas en los diferentes colores del espectro, conservan hoy todavía el nombre de este sabio, y se designan con las primeras letras del alfabeto.

Así, A es una raya situada en el límite del rojo oscuro; B y C en el rojo, D en el límite del anaranjado y amarillo; E en el verde; G en el índigo y H é I en el violado.

Las longitudes de onda de las principales rayas de FRAÜNHOFER expresadas en millonésimas de milímetro, son las siguientes:

Rayas. .	A	B	C	D	E	b	F	G	H	
Longitud de onda.	761'0	687'5	659'6	589'5	588'9	527'3	518'7	486'5	431'0	397'2
Color. .	Rojo			Anaranjado	Amarillo	Verde	Azul		Violado	

Se puede admitir que los *rayos rojos* corresponden á las líneas cuya longitud de onda está comprendida entre 780 y 650 millonésimas de milímetro; por cima de 780 los rayos no son apenas visibles y constituyen la parte *ultraroja* del espectro, los *rayos anaranjados* están comprendidos entre 650 y 590; los *amarillos* entre 590 y 520; los *verdes* entre 520 y 490; los *azules* entre 490 y 420; los *violados* entre 420 y 380. Los rayos cuya longitud de onda es inferior á 380 millonésimas de milímetro son invisibles: estos son los *ultraviolados*.

ellas cuando reciben la luz blanda producida por un cuerpo sólido fijo y candente, pueden servir para reconocerlas.

La dispersión de dichas luces por los prismas permiten distinguir con claridad, unos al lado de otros, los rayos de distinta refrangibilidad característicos de los diferentes cuerpos: esto es, sus vibraciones específicas.

Los espectros producidos por las luces emitidas por los cuerpos, se llaman espectros de emisión; y los que originan las reflejadas ó transmitidas por ellos, espectros de absorción.

Este procedimiento analítico exige el empleo de un aparato especial denominado espectroscopo, que consta generalmente de uno ó varias prismas de vidrio, fijos sobre un platillo circular sostenido por un pié metálico, y al rededor del prisma ó prismas tres tubos, uno que sirve para dar entrada y conducir los rayos luminosos que han de analizarse hasta el prisma (tubo del colimador), otro que recoge dichos rayos después de atravesar el prisma (anteojo astronómico), y el tercero que contiene un micrómetro que se utiliza para fijar la posición de las rayas espectrales coloreadas ó nó, ó de las bandas de absorción que se originen.

Existen diferentes modelos, que se pueden clasificar en dos grupos: *espectroscopos simples y de visión directa*. Con estos últimos se obtiene la dispersión de la luz, conservando á los rayos de índice medio de refracción su dirección primitiva; y con los primeros, todos los rayos luminosos al salir del aparato se dispersan según su refrangibilidad, en direcciones distintas de las que tenían antes de la entrada.

El espectroscopo más generalmente empleado en los laboratorios, es el primitivo de KIRCHHOFF y BUNSEN de un solo prisma. Es poco complicado, y el que se presta mejor á una sencilla exposición de la teoría del análisis espectral.

Este aparato se compone de un prisma de vidrio, y de tres tubos colocados sobre un platillo circular de fundición, sostenido horizontalmente por un pié del mismo metal.

En el centro del platillo se fija el prisma equilátero de *flintglas*, de modo que su eje sea vertical al plano en que se apoya.

Alrededor del prisma se hallan los tres tubos dispuestos horizontalmente, de modo que los ejes de dos de ellos correspondan al centro de una de las caras del prisma, y el del tercero al de la opuesta.

Uno de los dos primeros es un pequeño anteojo astronómico cuyo ocular puede moverse á voluntad para adaptar el instrumento á la vista del operador. Las imágenes producidas por este anteojo son invertidas, pero es indiferente para las observaciones que han de realizarse.

El otro de los dos tubos lleva, en la extremidad opuesta al prisma, una placa de vidrio con una escala de graduación empírica hecha con trazos transparentes; y en el otro extremo una lente convergente; cuyo foco coincide con dicha escala. La placa de vidrio es una prueba fotográfica negativa de una línea dividida en 260 mm., y reducida al décimo de su tamaño natural.

El tercer tubo del espectróscopo es el *colimador*, y lleva en su extremidad más alejada del prisma una rendija ó hendidura vertical de 12 á 15 mm de longitud, formada por dos pequeñas láminas de latón biseladas, de las cuales una está fija, y la otra es movable, y puede aproximarse ó separarse de la primera, paralelamente á ella, mediante un tornillo; de modo que se puede dar á la rendija una anchura más ó menos grande de 0,2 á 0,6 mm según convenga.—En la otra extremidad lleva una lente convergente, cuyo foco coincide con la hendidura del colimador, de modo que los rayos luminosos procedentes de esta, constituyen un haz paralelo al incidir sobre el prisma, después de su paso por la citada lente.

El primero de los tubos descritos (anteojo astronómico), y este último (colimador), están colocados de tal manera con relación á las dos caras opuestas del prisma, que un rayo de refrangibilidad media (verde), emitido en la dirección del eje del colimador, sigue también la del anteojo después de atravesar dicho prisma. Además este se halla en la posición mínima de refracción para dicho rayo: es decir, simétricamente colocado con relación á los ejes de los tubos, y, por tanto, formando con ellos las caras del prisma, ángulos que son iguales.

Resulta de esta disposición de lentes en el anteojo y el colimador, que si hacemos girar este último alrededor del eje del aparato, de modo que se encuentre en la prolongación del primero, y colocamos delante de la hendidura una luz, separando antes el prisma del platillo, el observador percibirá con claridad mirando á través del ocular del anteojo, los bordes de la rendija con un cierto aumento (8 veces próximamente en los espectróscopos ordinarios).

Si estando el aparato dispuesto de este modo se coloca delante de la hendidura del colimador una superficie roja, se percibirá á través del aparato una parte de aquella limitada por los bordes de la hendidura, que hará sobre el campo del ocular el efecto de una línea ó raya vertical del mismo color.

Si se remplace el objeto rojo por otro amarillo, después por uno verde, este por otro azul, etc., la raya será sucesivamente estos mismos colores. Y se observará un fenómeno idéntico, si en vez de una superficie que refleja ciertos colores se colocan llamas que emitan luces coloreadas. Si ponemos delante de la rendija del llamado colimador del espectróscopo la llama azul de un mechero BUNSEN, se percibirá una raya azulada; y si introducimos en esta llama cloruro de litio, mediante un hilo de platino adquirirá tinte rojo, y la raya será de este mismo color; si en vez de cloruro de litio fuere una sal de bario ó potasio, la luz sería amarillo-verdosa ó violácea respectivamente.

Si ahora colocamos el prisma en su sitio, y volvemos el colimador á su posición normal, los rayos luminosos atravesarán el prisma; y si la luz es monocromática, es decir, formada de rayos de una sola especie, como por ejemplo la obtenida introduciendo una sal de tálio en la llama incolora del mechero BUNSEN, aquellos, después de refractarse, seguirán una dirección determinada, y el observador verá á través del anteojo una sola raya de color verde. Y lo mismo sucedería si la luz monocromática fuese roja ó violada, con la diferencia de que las rayas de distinto color ocuparían diferente lugar en el campo del instrumento, según la refrangibilidad correspondiente.

Pero si la luz en vez de ser monocromática emitiese rayos de

diferentes colores, se verían simultáneamente en el espectróscopo tantas imágenes de la hendidura ó rayas coloreadas, como rayos diferentes; y dichas rayas serían más ó menos vivas, según las proporciones en que entrasen las luces de colores distintos en la composición de la primitiva.

Si los diferentes colores simples que forman la luz emitida por el foco tienen índices de refracción muy diferentes, resulta que las rayas están muy separadas; pero otras veces dichos índices son muy próximos, y las rayas se juntan y hasta se recubren. En las condiciones ordinarias, la luz amarilla del sódio no da más que una raya; pero si la abertura del colimador se estrecha lo más posible, y se emplea un espectróscopo poliprismático de gran poder dispersivo, aparecen dos ó más. Y esto que se observa con la raya del sódio, puede también efectuarse con otros cuerpos, obteniéndose un espectro forzado de zonas más ó menos extensas, y más luminosas ordinariamente en el centro, degradándose hacia los bordes.

Y dicho lo que antecede, debemos manifestar ahora, *que toda coloración de una llama debida á un cuerpo es característica de este mismo cuerpo*. Y cuando dos substancias producen coloraciones análogas ó rayas de un mismo color, no solo su matíz es distinto, como se observa por ejemplo con las del litio y estroncio, sino que además difieren por su refrangibilidad, ocupando por tanto posiciones distintas hácia la derecha ó izquierda del espectro. El problema en este caso consiste en determinar exactamente la posición de las rayas, para poder distinguirlas con facilidad. Y he aquí para qué sirve, el tubo del espectróscopo que lleva el micrómetro, ó escala mencionada anteriormente.

Ahora, si se coloca una llama iluminante (una bujía por ejemplo, ó un mechero ordinario de gas) delante de la placa de vidrio ennegrecido y la escala transparente, los rayos luminosos que la atraviesan formarán un haz paralelo, después de pasar por la lente que se halla en el otro extremo del tubo, y serán reflejados por la cara del prisma como en un espejo, penetrando después de la reflexión en el anteojo, viéndose simultáneamente en

el campo de este la graduación ó escala, y las rayas espectrales.

Para representar mediante una cifra la posición de una raya, es preciso referirla á una escala convencional.—Se admite generalmente la de KIRCHHOFF y BUNSEN, en la que la raya amarilla simple del sódio, producida con los espectróscopos ordinarios, corresponde á la raya oscura D del espectro solar, y al grado 50 de la escala; la raya roja del potasio se encuentra en el 17; la del litio en el 31'5; la verde del tálio en el 67; y, por último, la azul del estróncio en el 104.

Y para pasar de la escala del aparato á la escala tipo, ó recíprocamente, no basta una simple proporción, porque según la naturaleza del vidrio del prisma central las diferentes partes del espectro pueden estar más ó menos separadas.

Se obtienen cifras aceptables en la práctica, determinando experimentalmente con el aparato que disponemos la posición de las rayas más importantes antes citadas, operando con sustancias puras, y aplicando el cálculo que exponemos á continuación á cada parte del espectro comprendido entre dos rayas consecutivas.

Si por ejemplo obtenemos con nuestro aparato la cifra 35 para la raya del sódio, y la 58 para la del tálio, la diferencia será 23.—Ahora si observamos una raya en el grado 42'7 ¿cuál será en la escala normal la posición de esta raya que dista en la nuestra 7°'7 de la raya sódica? Como en la escala tipo la diferencia entre las rayas del sódio y el tálio es de $67 - 50 = 17$, tendremos que

$$23 : 17 :: 7'7 : X$$

De donde
$$x = \frac{17 \times 7'7}{23} = 5'69$$

Agregando ahora este número á 50, que representa la posición de la raya sódica en la escala normal, tendremos para la raya observada la cifra 55'69.

Para caracterizar con exactitud las rayas, es preciso expresarlas en longitudes de onda (λ).—Para esto se puede, cuando

tratamos de hacer la escala de nuestro espectróscopo, colocar sucesivamente en la llama incolora de un mechero de BUNSEN diversos cuerpos conocidos, cuyas longitudes de onda han sido determinadas antes con gran exactitud por otros observadores. —Se introducen sucesivamente en la llama cuerpos, por ejemplo, como el tálio, potásio, litio, cobre, etc. De otra parte nos proporcionamos una hoja de papel bien cuadrulado, sobre el cual se va á trazar la curva que nos ha de servir para transformar en longitudes de onda verdaderas, la posición de las rayas leídas sobre la escala del instrumento.

Para conseguirlo, sobre una de las líneas horizontales del papel cuadrulado se escriben las cifras de las divisiones del micrómetro en el sitio correspondiente á cada raya del papel; y sobre una de las líneas verticales del borde izquierdo del mismo se cuentan las longitudes de onda (λ), tomando por ejemplo cada pequeña división de la cuadrícula por una millonésima de milímetro.

Introduciendo entonces en la llama el cloruro de un metal que da rayas de longitud de onda conocidas, se observan sus posiciones sobre la escala del aparato, y por los puntos de la línea horizontal de las abscisas correspondientes á la posición de las rayas observadas, se levantan ordenadas verticales proporcionales á las longitudes de onda λ que les corresponde, longitudes que son para nosotros conocidas ó que se buscan en tablas especiales, y así se obtienen varios puntos de la curva. Se opera de idéntica manera con otros compuestos que producen rayas de longitudes de onda también conocidas, y se obtienen de este modo tantos puntos de la curva como se deseen. Se reúnen por último estos puntos por una curva continua, y construida esta, podremos expresar el valor de una raya cualquiera en longitudes de onda (1).

(1) Se puede operar también haciendo saltar la chispa de un aparato de inducción en un tubo lleno de gas hidrógeno que se coloca delante de la abertura del colimador, determinando los puntos de la curva correspondientes á las longitudes de onda de las rayas características de este gas.

Si por ejemplo una raya ocupa la división 80 de la escala, se eleva en dicho punto del eje de las abscisas en el papel, una vertical que encontrará á la curva, y trazando por este punto una paralela á dicho eje, irá á cortar al de las ordenadas en otro punto donde está consignada la cifra que representa la longitud de onda correspondiente.

En el cuadro que exponemos en la página siguiente incluimos algunas de las longitudes de onda características de los diversos metales, expresadas en millonésimas de milímetro.

Para asegurarnos acerca de la naturaleza de una substancia sometida al exámen espectroscópico, pueden producirse simultáneamente dos espectros: uno con el cuerpo que se examina, y otro con un compuesto puro del elemento que sospechamos su presencia por los resultados de la primera observación.

Para esto, la mitad inferior de la hendidura del colimador se recubre con un pequeño prisma de reflexión total, de manera que la luz de la lámpara que emite los rayos en la dirección del eje del colimador no penetren más que por la mitad superior de aquella.

Longitudes de onda λ , en millonésimas de milímetro, de las principales rayas de diversos metales.

METALES	λ	METALES	λ	METALES	λ
Lítio.....	{ 670'5 610,2	Magnésio.....	{ 518'3 517'2 516'7	Gálio.....	417'1
Sódio.....	{ 589'5 588'9 568'7	Estroncio.....	{ 636'4 605'8 460'7	Tório.....	{ 439'2 438'1 428'1
Potasio.....	{ 768'0 583'1	Bárico.....	{ 524'2 513'6	Érbio.....	{ 622'1 598'8 558'7 547'6
Rubidio.....	{ 421'6 420'2	Glucinio.....	{ 457'2 448,8	Plata.....	{ 546'4 520'7
Césio.....	{ 459'7 456'0	Níquel.....	{ 547'6 508'1	Paladio.....	{ 554'7 529'4 516'2
Zinc.....	{ 636'1 481'0 472'1	Gádmio.....	{ 508'5 479,9	Mercurio.....	{ 578'9 576'8 546'0 435'7
Cromo.....	{ 620'5 425'5	Cobre.....	{ 521'7 513'5 521'7	Oro.....	{ 627'8 583,6 479'3
Manganeso.	{ 601'8 482'3 478'3 475'5	Bismuto.....	{ 527'0 520'8 514'4	Platino.....	{ 547'6 530'2 505'9
Hierro.....	{ 532'6 526'7 523'1 495'9 492'3	Plomo.....	{ 512'4 472'2 500'3 405'6	Estaño.....	{ 563'1 452'6
Cobalto.....	{ 635'3 634'0 626'5 486'8	Tálio.....	534'9		
Calcio.....	{ 620'2 618'1	Aluminio.....	{ 572'2 569'5 505,6 466'2 508'0 484'5		

Se coloca lateralmente una segunda lámpara, de manera que su luz reflejada por el pequeño prisma ilumine sólo la mitad inferior de la rendija, é introduciendo ahora en cada una de las llamas una substancia capaz de colorearlas, los dos espectros que se producen se verán simultáneamente, y si las rayas son idénticas se confundirán, y no parecerá más que uno solo.

Para hacer un ensayo, se introduce la substancia que se examina en una de las llamas, y en la otra se colocan sucesivamente cuerpos conocidos, y se verá si las rayas de estos últimos encuentran su prolongación en la segunda parte del espectro.

La manera de arreglar el espectróscopo para realizar una experiencia, es el siguiente:

Se separa primero el pequeño antejo astronómico del platillo, y se enfoca observando un objeto lejano. Hecho esto, se vuelve á su sitio dicho antejo y se procede al arreglo del colimador, para lo cual se coloca á 6 ú 8 cm de distancia delante de la hendidura, la llama incolora, y que no produce espectro, de un mechero BUNSEN. Los bordes de la hendidura deben limpiarse cuidadosamente, porque la menor partícula de un cuerpo extraño produce una estría negra, horizontal, sobre el espectro. Se tiñe la llama de amarillo, introduciendo en ella una perla de carbonato sódico mediante un hilo de platino soldado á un pequeño tubo de vidrio, que se sostiene con un soporte adecuado, y se coloca el mechero á una altura tal, que el centro de dicha llama esté aproximadamente en la prolongación del eje del colimador, y acercando entonces el ojo al ocular del aparato, se varía la anchura de la hendidura de aquel, hasta que la raya amarilla del sodio aparezca con su máxima intensidad. Se tiene cuidado también de que la raya esté vertical, lo cual se consigue haciendo que la citada hendidura del colimador sea paralela al eje del prisma.—Conseguido esto, no resta más que disponer convenientemente la escala, la cual se consigue colocando una luz en la dirección del tubo correspondiente, haciendo que este se mueva mediante los tornillos de que está provisto, hasta que se distinguan con claridad los trazos del micrómetro, y que esté horizontal.

Cuando todo se halla convenientemente dispuesto, se observa el punto de la graduación á que corresponde el lado fijo de la raya del sódio: es decir, el que está limitado por la lámina fija de la hendidura del colimador, y cada vez que tengamos que servirnos del aparato se repite la observación.

Ahora, *si queremos producir un espectro de emisión podemos emplear los siguientes medios:*

1.º—*Si la substancia que se examina es sólida, se introduce una pequeña porción de ella, mediante un hilo de platino, en la llama no iluminante de un mechero BUNSEN, en la de una lámpara de esmaltar, ó en la de una ordinaria de alcohol. Este medio es el que generalmente se emplea. Los metales comienzan á emitir luz visible á 420° próximamente, pero es necesario llegar á la temperatura de su volatilización para que se produzca un espectro discontinuo.*

2.º—*Si operamos con una disolución de la substancia, se hace llegar esta poco á poco á la llama, empleando un haz de hilos muy finos de platino, sostenidos por un pequeño tubo de vidrio ligeramente encorvado y estirado en su parte inferior, que sirve á la vez de depósito, lo cual permite prolongar la observación. Los líquidos candentes (acero y platino fundido) emiten luz blanca con espectro continuo (no presentan rayas).*

3.º—*Se puede también hacer saltar la chispa de un carrete de RHUMKORFF entre dos puntas de carbón impregnadas del soluto que se va á examinar (BUNSEN).*

4.º—*Se opera también sobre las soluciones de la misma manera haciendo saltar la chispa, con los dos hilos de platino dispuestos convenientemente en un tubo de vidrio que contiene el líquido, (tubos de MERMET y DELACHANAL, G. KRUSS etc.)*

5.º—*Cuando son gaseosos los cuerpos que se examinan, se emplean los tubos llamados de GEISSLER llenos de gas enrarecido, y se hace saltar la chispa entre dos hilos de platino que tienen en sus extremos.*

Los gases comprimidos ó pesados emiten luz blanca con espectro continuo.

Cuando se producen los espectros por el medio indicado en el número 1.º introduciendo en la llama, con un hilo de platino muy

limpio, una pequeña porción de la substancia que se ensaya reducida á polvo, y adherida mediante una gota de agua destilada, ó por fusión al contacto del hilo enrojecido, se observa el color que produce, la intensidad de las rayas espectrales y su posición en la escala; y estos resultados comparados con los obtenidos en las mismas condiciones operando con sales puras, permite comprobar la presencia de los elementos contenidos en el cuerpo sólido sometido á exámen.

Siendo los cloruros en general los compuestos más volátiles y los más aptos para colorear las llamas, es conveniente humedecer la substancia que se analiza con ácido clorhídrico.

Y por fin: debemos advertir que el espectro producido por un compuesto metálico introducido en la llama, no depende casi exclusivamente más que del metal, y es por consiguiente constante para todas las sales de la misma especie.

Así, el cloruro, bromuro, ioduro, sulfato y carbonatos de sódio, dan todos un espectro formado por una raya amarilla. Esto es debido á su descomposición por el calor de la llama. Una partícula de sal común por ejemplo, se descompone en ácido clorhídrico y sosa, y esta por la acción del calor y de los gases hidrocarbonados contenidos en la llama se disocia, y se pone en libertad el sódio, cuyos vapores engendran la raya característica de este cuerpo.

Sin embargo algunas sales como el cloruro de bario, y el cloruro, el bromuro y ioduro de cobre dan espectros, que si bien presentan grandes analogías con el del metal que las forma difieren algo entre sí.

En otras condiciones, á temperaturas elevadas por ejemplo, los diferentes compuestos de un mismo metal pueden tener espectros distintos. En la mayoría de los casos, los que corresponden á los compuestos presentan rayas poco claras y bandas muy perceptibles, en tanto que los cuerpos simples metálicos no producen más que un cierto número de rayas espectrales muy claras. Todo hace suponer que los cuerpos compuestos indestructibles por el calor *poseen un espectro propio.* Los espec-

tros de absorción obtenidos á temperaturas bajas prueban lo que acabamos de manifestar.

El espectro de un mismo elemento puede variar según las condiciones de la experiencia. Cuando la temperatura aumenta, las intensidades relativas de las rayas se modifican, algunas pueden desaparecer, y en cambio aparecen otras nuevas, como sucede por ejemplo con el nitrógeno, que da hasta tres espectros diferentes según la intensidad de la chispa y la presión del gas (1).

Esto no obstante, hasta el presente no se ha probado que los espectros de dos cuerpos que no contienen un elemento común puedan ser idénticos.

Si se desea producir un espectro de absorción, deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones.

Cuando una luz blanca completa, susceptible por tanto de dar un espectro continuo, atraviesa un medio coloreado como por ejemplo una solución salina, un vidrio, algunas substancias de origen vegetal ó animal, etc., ciertos rayos son absorbidos, y analizando con el prisma la luz así modificada, se obtiene un espectro interrumpido por una ó muchas rayas ó bandas oscuras, correspondientes á los rayos absorbidos por la substancia. Y he aquí por qué estos espectros se denominan de absorción.

La luz que atraviesa las soluciones amarillas de una sal de urano no contiene rayos violados; una solución roja de ácido permangánico absorbe gran número de rayos de la parte amarilla, verde y azul del espectro, las sales de cobre apagan todos los rayos rojos; las soluciones incoloras ó poco coloreadas de didimio, cério, y érbio, dan también espectros de absorción y los vapores de iodo (I_2) y un gran número de gases se encuentran en el mismo caso.

(1) Estas modificaciones espectrales de los gases están ligadas á variaciones en la agregación de las moléculas y en su estado dinámico interno, cuyos movimientos acelerados por la influencia del calor de la chispa, ó retardados por condensación ó enfriamiento, comunican al éter ciertos movimientos que se traducen por fenómenos luminosos

KIRCHHOFF que ha estudiado las relaciones entre el poder emisor y absorbente en estos casos, ha formulado la siguiente ley.

“A una temperatura dada, la relación entre el poder emisor y el absorbente de un cuerpo es un valor constante para las radiaciones luminosas del mismo color.”

Para producir y observar los espectros de absorción de una substancia cualquiera, se coloca delante de la hendidura del colimador del espectróscopo, y en la prolongación de él, una luz brillante, blanca, con espectro continuo, es decir, no presentando ni rayas oscuras, ni bandas, tal por ejemplo como la luz de una bugía ó la de un mechero ordinario de gas: esta luz no produce más que un espectro coloreado. Un pequeño vaso de vidrio de caras paralelas ó un tubo, conteniendo la solución ó el gas absorbente, se interpone entre la hendidura y el foco luminoso, y así se producirá una debilitación uniforme del espectro, ó se verán aparecer en ciertos puntos de éste bandas de absorción, cuya anchura, lugar que ocupan, claridad é intensidad, varían según las propiedades del medio interpuesto.

Entre estos espectros, los más interesantes son los que se obtienen haciendo atravesar á la luz blanca una llama constituida por vapores metálicos; pues se ha comprobado en estos casos, que el *espectro de absorción* corresponde exactamente al de *emisión*: es decir, que las rayas negras del primero coinciden con las brillantes del segundo, denominándose por esta causa *espectros invertidos*.

Para demostrar en los laboratorios la inversión de las rayas se han dado á conocer varios procedimientos.—Los dos más sencillos son el de BUNSEN y el de SADOWSKY. Este último, que es muy práctico, consiste en interponer la llama (producida por una lámpara de alcohol) teñida de amarillo por la sal común, entre el prisma de un espectróscopo y el colimador, que tiene delante un foco luminoso produciendo un espectro continuo.—Mirando por el antejo se percibe con claridad una raya negra correspondiente á la amarilla del sódio.—Para que la experiencia dé resultados satisfactorios, es preciso que la luz emitida por las dos lámparas sea próximamente de igual intensidad.

El exámen de estas rayas invertidas, es la base del análisis espectral aplicada á los astros. La coincidencia, por ejemplo, de la raya oscura D del espectro solar con la raya brillante del sódio demuestra la presencia de este metal en el Sol. Las 450 rayas brillantes del hierro producidas haciendo saltar entre electrodos de este metal las chispas originadas por un carrito de RHUMKORFF, corresponden á las 450 rayas negras observadas por KIRCHHOFF.

Las bandas de absorción llamadas telúricas, descubiertas por BREWSTER, se producen al atravesar la luz del Sol nuestra atmósfera, presentándose por la mañana y tarde, porque entonces es de mayor espesor la capa de aire interpuesta, á causa de la oblicuidad de los rayos procedentes de aquel astro.

Aplicaciones del análisis espectral.—Las investigaciones espectrales han introducido en la ciencia las nociones acerca de la composición de los astros, (Sol, estrellas, nebulosas, cometas, etcétera). Mediante el exámen del espectro de estos cuerpos se ha podido descubrir las transformaciones que experimentan, y la presencia de ciertos cuerpos simples bien estudiados por nosotros, admitiéndose actualmente que en todo el Universo los elementos químicos son los mismos que en la tierra. La mayor parte de las estrellas dan el espectro del hidrógeno casi puro, y en las nebulosas se ve además el del nitrógeno. En el Sol se ha comprobado la existencia del helio, hidrógeno, sódio, hierro, magnesio, calcio, bario, estroncio, cobalto, aluminio y titanio.

Pero entre los descubrimientos á que ha dado lugar la aplicación del espectróscopo á los estudios astronómicos, es sin duda el más importante, el realizado por ZELNER: esto es, la valoración del movimiento de los astros fundándose en el cambio de lugar que experimentan las rayas de sus espectros. Por este medio THOLLON, HUYGHENS y otros, han demostrado que la estrella *Aldebaran* se aproxima al sistema solar con una velocidad de 30 km. por segundo, y que *Arturo* se aleja con una velocidad de 45 km.

Casi parece innecesario añadir, porque ha debido inferirse de lo que llevamos manifestado, que el análisis espectral constituye ac-

tualmente un procedimiento delicadísimo de investigación de los cuerpos difundidos sobre la superficie de la tierra. GLADSTOW en 1856 fué el primero que comprendió la importancia del exámen de los espectros para las investigaciones químicas; pero hasta los trabajos de KIRCHHOFF y BUNSEN, que dieron por resultado el descubrimiento del césio y rubidio, no se ha introducido el espectróscopo en los laboratorios.

Después de la brillantísima prueba de su importancia aportada por los dos sábios citados, otros químicos han descubierto por el mismo medio, el tálio, el indio, el gálio, etc.

El procedimiento es de una sensibilidad tan extraordinaria, que permite reconocer con toda seguridad tres diezmillonésimas de miligramo de sódio, nueve diezmillonésimas de miligramo de litio, una cienmilésima de miligramo de cálcio, una milésima de miligramo de potásio, dos centésimas de miligramo de tálio, etc.

Según el DR. BENCE-JONES, O^o, 1944 de sal de litio inyectada bajo la piel de un conejo, se puede descubrir su presencia á los 4 minutos en la bilis y en los medios líquidos del ojo, y á los 10 minutos en todas las partes del organismo.—Con un micro-espectróscopo que no es otra cosa más que un espectróscopo de visión directa, que se puede adaptar á un microscópio como ocular, también se puede reconocer $\frac{1}{9720}$ de sangre.

En la actualidad la análisis espectroscópica sirve para esclarecer ciertos problemas de carácter científico general, cuyos estudios han sido comenzados por HARTLEY, CIAMICIAN, BALMER HAGENBACH y otros Químicos.

El estudio de los espectros de absorción ha dado también un gran valor á muchas reacciones coloreadas de la Química orgánica y biológica.

La reacción tan conocida de PETTENKOFFER para los ácidos biliares no es característica, porque con el azúcar y el ácido sulfúrico las coloraciones rojas se producen también con otras muchas substancias. Pero si se examina el producto obtenido con el espectróscopo, haciendo uso del mismo tubo en que se practica la reacción, el espectro característico de los ácidos biliares no deja la menor duda acerca de su existencia.

El autor de este libro ha hecho la gráfica de los espectros de absorción de algunos productos de reacciones coloreadas correspondientes á los alcalóides, que se consignarán al estudiar estos cuerpos en la parte descriptiva.

Este mismo procedimiento puede aplicarse á las reacciones coloreadas del indol, la del indicán en las orinas, la diazónica de EHRlich, etc. con resultados verdaderamente notables para la caracterización de las sustancias que las producen.

Estudiando la luz reflejada por la piel de algunos enfermos se han obtenido datos muy interesantes, y de gran utilidad para el diagnóstico.

Y desde hace algunos años las observaciones espectroscópicas no se hacen sólo con un objeto puramente cualitativo. El procedimiento cuantitativo se denomina *espectrofotométricos*, y consiste en la aplicación, para valorar las sustancias coloreadas, de la ley numérica relativa á la absorción de la luz por un medio homogéneo (1).

Entre las sustancias á que se ha aplicado el análisis espectral para su caracterización mediante el examen de los espectros de absorción, están las sales de didimio, érbio, túlio (óxido), el percloruro de hierro, el permanganato potásico, el metafosfato de manganeso, el sulfocianato de cobalto, la brasilina, el ácido carmínico, la eosina, el rojo de naftalina ó de Magdala, la safranina, el furfurool-urea, la sangre, la oxihemoglobina, la oxihematina, la hematina, la sulfohemoglobina, la hemoglobina oxicarbonada, la hematina oxicarbonada, la bilirrubina, la biliverdina, el vino, la fuchsina, la anilina azul, la clorofila, etc. (2).

(1) El principio de este procedimiento de *análisis cuantitativa* ha sido dado á conocer por BUNSEN y ROSCOE en 1857, pero el que le ha hecho aplicable y práctico ha sido VIERORDT. (Véase *Die Anwendung d. Spectralapparates sur Photometrie der Absorptionsspectren u. zur. quant. chem. Analyse.*—Tubingen.—1879).

(2) Véase *Chemical reagents with á supplement on the use of the Spectroscope* by CHAS. O. CURTMANN.—St. Louis.—1890.

VI

Análisis elemental orgánica.—Cuando se aísla un cuerpo orgánico al estado de pureza, lo primero que se investiga es su composición elemental.

La parte del análisis general que tiene por fin averiguar la naturaleza ó la proporción de los elementos químicos que constituyen un cuerpo orgánico, se denomina análisis elemental orgánica.— Cuando sólo investigamos la naturaleza de los elementos es cualitativa y cuando la proporción cuantitativa.

No hay más que un corto número de elementos que entran en las combinaciones orgánicas, estos son, además del carbono y en el orden de su importancia, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno.

Y también se encuentran á veces, el cloro, bromo, iodo, fósforo, hierro, sodio, potasio, calcio, etc.

En suma: solo catorce elementos, de entre los setenta y cuatro que se conocen hoy, entran en las combinaciones orgánicas naturales.

Los cuatro elementos carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, que encabezan los grupos primero, cuarto, quinto y sexto de la clasificación de MENDELÉEFF, que daremos á conocer en otro lugar de esta obra, uniéndose unos con otros, forman la mayoría, casi todas las substancias orgánicas naturales.

Se ha demostrado que las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus pesos atómicos; y los del carbono, nitrógeno y oxígeno difieren unos de otros por dos unidades,

que se van adicionando en orden creciente desde el carbono al oxígeno, mientras que su valencia ó capacidad de combinación aumenta una unidad en orden inverso hasta el carbono que presenta cuatro puntos de atracción, combinándose por esta causa con dos átomos de oxígeno, ó con cuatro de hidrógeno.

Los átomos del carbono presentan además una particularidad, que es la de unirse entre sí al formar combinaciones con el hidrógeno y con otros elementos, resultando aglomeraciones ó condensaciones moleculares que son á su vez otros tantos nuevos cuerpos.

Esta propiedad explica el cúmulo inmenso de substancias orgánicas existentes y posibles, con tan reducido número de cuerpos simples.

Debemos hacer notar, que los cuatro elementos fundamentales de los cuerpos orgánicos existen en la atmósfera; unos como el oxígeno y nitrógeno al estado de libertad, y otros al estado de combinación, formando el amoniaco, el gas carbónico y el vapor de agua. Estos compuestos experimentan la acción del calor, de la luz y la electricidad, en presencia de los seres organizados animales y vegetales, los que los asimilan y los transforman en sus órganos, para devolverlos en los estados de combinación bien definida en que nosotros los hallamos en los tejidos de esos seres, ó como producto de secreción de los mismos.

Investigación cualitativa del carbono.—Para saber si una substancia contiene carbono ó es orgánica, basta poner una partícula de ella sobre una lámina de platino, y calentarla: los compuestos orgánicos son combustibles en su mayor parte. Pero esta no es una reacción general, y es preciso recurrir frecuentemente al óxido cúprico, que permite operar con toda seguridad.

Por la influencia de este reactivo los cuerpos orgánicos se queman, y el carbono se transforma en anhídrido carbónico, que se caracteriza fácilmente con el agua de cal.

El modo operatorio consiste en introducir 2 gramos próximamente de óxido de cobre, y 0,5^{gm} ó 0,10^{gm} de la substancia que se analiza en un tubo de ensayo,

Se le adapta, mediante un tapón de cauchú, un tubo de vidrio dos veces encorvado, cuya extremidad abierta se sumerge en el agua de cal contenida en otro tubo, ó en una copa de vidrio.

Se calienta después al rojo sombra la mezcla de la substancia con el óxido cúprico y á esta temperatura la reacción se produce, y si el cuerpo es orgánico el anhídrido carbónico se desprende y enturbia el agua de cal.

Investigación del hidrógeno.—*El mismo procedimiento antedicho basta también para reconocer si la substancia encierra hidrógeno. En efecto: el óxido cúprico reacciona sobre el hidrógeno contenido en los cuerpos orgánicos, y produce agua y cobre metálico.*

De modo que si operamos con el óxido cúprico bien seco, se verán en la operación precedente algunas gotas de agua condensadas en la parte superior, fría, del tubo.

Investigación del oxígeno.—*El oxígeno no se investiga directamente.*

Más adelante diremos cómo se llega á estar seguros de su presencia.

Investigación del nitrógeno.—*El nitrógeno puede encontrarse bajo diversos estados en la molécula orgánica. Puede ser amoniacal, ó hallarse en otra forma cualquiera de combinación.*

Si se encuentra al estado de compuesto amoniacal basta introducir una partícula del cuerpo que se analiza en un tubo de ensayo, añadir una cierta cantidad de legía de sosa diluida, acercar á la boca del tubo, calentándole ligeramente, un papel de tornasol rojo, y se volverá azul si hay nitrógeno.

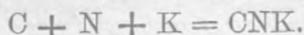
Pero este método no es general y vamos á exponer un procedimiento aplicable en todos los casos.

Se introduce en un tubo de ensayo bien seco 0,5^{gm} ó 0,6^{gm} de la substancia, y se añade otro tanto de sodio ó de potasio.

Se calienta á fuego desnudo, de manera que se produzca una especie de deflagración; después se deja enfriar poniendo el tubo en una copa, y se vierte en el interior de aquel con precaución, mediante una pipeta, una corta cantidad de agua.

Por este medio el exceso de sodio ó de potasio se destruye: se calienta después para facilitar la solución del producto y se filtra,

En las condiciones en que hemos realizado la experiencia, el carbono de la substancia orgánica reaccionando en presencia del nitrógeno y de los metales alcalinos, produce un cianuro.



Basta por tanto, caracterizar este cuerpo, para demostrar la presencia del nitrógeno en la molécula orgánica.

Se obtiene también este resultado, transformando el cianuro en azul de Berlín, ó mejor en sulfocianuro alcalino, haciéndole reaccionar después, en solución ácida, con las sales férricas.

Para su transformación en azul de Prusia ó de Berlín, se añade á una pequeña porción del líquido cianurado anterior una gota de solución de sal ferrosa y otra de sal ferrica; se calienta durante un minuto á 50 ó 60°, se añade un exceso de potasa, y después ácido clorhídrico para disolver los óxidos de hierro en exceso, y así se obtendrá la coloración azul del ferrocianuro férrico, comprobándose la presencia del cianuro, y, por tanto la del nitrógeno en la substancia orgánica.

La transformación en sulfocianuro es preferible á la anterior. Se agrega á la solución, previamente neutralizada, 5 ó 6 gotas de sulfuro amónico, y la mezcla se calienta en un tubo de ensayo durante 3 ó 4 minutos. En estas condiciones el cianuro se transforma en sulfocianuro amónico, Se acidula con ácido clorhídrico para descomponer el exceso de sulfuro amónico, se calienta con el fin de aglomerar el azufre, y se filtra la solución ácida de sulfocianuro, que da entonces adicionando unas gotas de solución muy diluida de percloruro de hierro, una coloración roja de sangre.

Investigación del cloro, bromo y iodo.—*La investigación directa de los elementos halógenos no puede realizarse, porque sus propiedades se hallan profundamente modificadas al formar parte de la molécula orgánica. Es preciso, pues, destruir el edificio molecular para caracterizar estos elementos.*

Podemos realizar el ensayo, quemando debajo de una campana, cuyas paredes se humedecen ligeramente con agua, un papel de filtro sobre el cual se coloca la substancia que se trata de

ensayar, ó con la que le hemos impregnado si es líquida (cloroforno).

En estas condiciones las substancias cloradas y bromadas dan los ácidos clorhídricos y bromhídrico, que son absorbidos por la humedad de la campana.

Se lava esta con algunas gotas de agua, se filtra y añade nitrato de plata, que demostrará la presencia de los elementos halógenos, por la formación del precipitado blanco ó amarillo de cloruro ó bromuro de plata.

La presencia del iodo se comprueba inmediatamente por el color de violeta de la llama.

Se pueden también calentar los compuestos orgánicos con el ácido nítrico, que transforma los elementos halógenos de su molécula en hidrácidos, y estos se caracterizan después por el nitrato de plata.

Pero el procedimiento que da mejores resultados es el que está fundado en el empleo de la cal viva.

He aquí como se opera: se emplean de 0,5^{gm} ó 0,10^{gm} de la substancia, se mezcla esta con diez veces su peso de cal viva y se introduce todo en un tubo de vidrio poco fusible cerrado por un extremo, de 0,012 de diámetro y 0,050 ó 0,060 de largo. Se calienta hasta el rojo sombra, y cuando el tubo todavía está caliente, se introduce en una copa conteniendo cierta cantidad de agua fría. Entonces se rompe, y la cal se mezcla con el agua que se acidula después con ácido nítrico puro para disolver la cal, se filtra, y si hay algún elemento halógeno en el cuerpo orgánico la solución precipita con el nitrato de plata.

Investigación del azufre.—Para investigar el azufre se destruye la substancia orgánica, y se transforma en sulfuro ó en ácido sulfúrico.

Para transformar el azufre en sulfuro, se calienta la substancia que le contiene con sódio ó potasio, como en el caso de la investigación del nitrógeno al estado de cianuro, y después de terminada la reacción se añade poco á poco agua destilada para destruir el exceso de potasio ó de sodio. La solución alcalina se somete enseguida á la acción del ácido clorhídrico en el mismo

tubo en que se ha hecho la operación, se calienta ligeramente, y se acerca á la boca del tubo un papel impregnado de solución de acetato de plomo, que se pondrá negro si la substancia orgánica contiene azufre.

Para transformar el azufre orgánico en ácido sulfúrico se puede emplear el ácido nítrico, en cuyo caso hay que operar en un tubo cerrado á la lámpara, y también el nitrato potásico cuando la substancia lo permita.

Para esto se funde el nitrato potásico en una cápsula de porcelana, y se hace caer en la sal fundida el producto orgánico.

Este se quema rápidamente en la superficie y el azufre se transforma en sulfato. El producto de fusión se disuelve en agua, se diluye fuertemente, se acidifica con ácido nítrico, y se agrega una sal soluble de bario, con la cual se formará un precipitado blanco de sulfato bórico, si la substancia orgánica contiene azufre.

Investigación del fósforo.—El fósforo se caracteriza al estado de ácido fosfórico. Se opera, ya con ácido nítrico y en las mismas condiciones que para la valoración del cloro (véase más adelante), ó ya con el nitrato potásico como se acaba de decir al tratar de la investigación del azufre.

El producto de la reacción se disuelve en agua, se acidifica fuertemente con ácido nítrico, y se añade molibdato amónico en solución nítrica. La formación de un precipitado de ácido fosfomolibdico, amarillo, indicará la presencia del fósforo.

Investigación de los metales.—Esta investigación se hace por los métodos ordinarios de análisis mineral que ya hemos expuesto. Sólo diremos que, para investigar estos cuerpos la substancia orgánica ha de ser antes incinerada.

Si se obtiene un metal libre y puro, como sucede con las sales orgánicas de oro, plata, platino, etc., basta pasarlos; pero si el metal se encuentra en el residuo al estado de óxido ó de carbonato, entonces se determina su presencia y la proporción en que entra por los procedimientos del método general analítico mineral.

Investigación de otras substancias minerales.—Las substancias minerales fijas permanecen generalmente en las cenizas

cuando se somete la substancia orgánica á una calcinación gradual y bien conducida.

La regla principal que debe tenerse presente para no perder ciertas substancias, es la de practicar la calcinación elevando la temperatura poco á poco hasta el rojo naciente, operando en vaso cerrado. Cuando ya no se desprenden más humos, se lixivia el carbón, y se evapora el líquido obtenido. Se conservan así los cloruros y fosfatos alcalinos, que sin esta precaución serían volatilizadps, ó reducidos.

El carbón lixiviado se calcina después, y en esta segunda fase de la incineración se obtienen por residuo las sales insolubles de los metales alcalino-térreos, y las combinaciones de los metales pesados.

Tales son los procedimientos que permiten hacer la análisis cualitativa de una substancia orgánica cualquiera.

Análisis cuantitativa elemental de los compuestos orgánicos.—La análisis cuantitativa elemental tiene por objeto valorar la cantidad de los elementos químicos contenidos en 100 partes por ejemplo, de una substancia orgánica.

Ideada por LAVOISIER y perfeccionada posteriormente por THENARDT, GAY-LUSSAC, LIEBIG, DUMAS, DEVILLE, CLOEZ, PIRIA, DUPRÉ, etc. etc., ha llegado á tal grado de perfección, que podemos considerar como exactísimos los resultados que mediante ella se obtienen.

Los elementos que constituyen las substancias orgánicas, son: el carbono é hidrógeno en el caso de los hidrocarburos.—De modo que para estos cuerpos la suma del peso del carbono é hidrógeno encontrados mediante la análisis, debe ser igual al peso del hidrocarburo analizado.

Si se trata de un compuesto ternario formado de carbono, hidrógeno y oxígeno, el peso del oxígeno será igual á la diferencia entre el del cuerpo y el del carbono é hidrógeno que se valoran de la misma manera que en el caso precedente.

Si el cuerpo contiene nitrógeno este último elemento se valora por separado del carbono é hidrógeno y el oxígeno se halla por diferencia.

Y por último: los compuestos orgánicos pueden encerrar cloro, bromo, iodo, fósforo, y otros elementos que deben ser valorados también aisladamente.

Valoración del carbono é hidrógeno.—Consideremos primero el caso de un cuerpo no conteniendo más que carbono, hidrógeno y oxígeno.

LAVOISIER ha sido el primero que ha establecido el principio del método analítico, tal como se emplea actualmente.

El método consiste en quemar completamente la substancia que se va analizar en presencia de un exceso de cuerpo oxidante, de manera que se transforme el carbono en gas carbónico, y el hidrógeno en agua.

La combustión se realiza en un tubo, de vidrio ó de hierro de modo que el gas carbónico pueda recogerse en uno de bolas tarado de vidrio conteniendo solución de potasa, y el agua en otro de forma de U con piedra pomez sulfúrica, y del aumento de peso que experimentan estos dos últimos tubos se deduce mediante el cálculo el carbono é hidrógeno. El oxígeno se halla por diferencia.

Supongamos que se va á practicar el análisis de un compuesto sólido.

Lo primero es privar al cuerpo que se analiza del agua de interposición que pudiera contener, lo cual se consigue comprimiéndole suavemente, ó frotando la substancia pulverizada estendida y envuelta en papeles absorbentes.

Esta desecación debe ser hecha con rapidez si se trata de un cuerpo ávido de humedad.

Si la substancia fuese un hidrato se la podría hacer perder su agua de hidratación mediante el empleo en la estufa, ó en una campana en la que se hace el vacío, colocando el cuerpo en presencia del ácido sulfúrico.

Se puede también analizar el hidrato sin desecarlo, y entonces el hidrógeno correspondiente al agua de hidratación estará comprendido en el total de la análisis.

Preparada la substancia, se la introduce en un tubo cerrado sostenido por un soporte.

Se emplea una pequeña porción del producto (próximamente de 0gr,2 á 0gr,4 para cada análisis) y el peso de la substancia empleada se determina por dos pesadas del tubo antedicho, hechas antes de la introducción y después de la separación del cuerpo que se va á analizar.

Para dar principio al análisis es preciso preparar el óxido cúprico.

Esta preparación debe ser hecha con las mayores precauciones, porque dicho óxido es una substancia ávida de agua.

Durante largo tiempo se han servido los Químicos del óxido cúprico preparado por calcinación del nitrato, pero este óxido tiene el inconveniente de retener un poco de ácido nítrico, que puede dar lugar á errores, y además es muy ténue y muy higrométrico.

Actualmente se emplea el obtenido por la calcinación de las torneaduras de cobre. Se prepara calentándolas en un horno de mufla durante algunas horas, agitándolas de tiempo en tiempo y después tamizando el óxido formado. Este óxido, durante las operaciones á que es necesario someterlo, puede impregnarse del polvo orgánico atmosférico, y absorber humedad, siendo necesario calentarle al rojo en una mufla antes de emplearle en análisis.

Se le introduce, todavía caliente, en un matraz bien seco, rodeado de un paño, y se deja enfriar, después de haber tapado el cuello del matraz con un tapon de cauchú, atravesado por un tubo desecador conteniendo cloruro de calcio ó pomez sulfúrica. (Fig. 2).

La combustión de la materia orgánica se hace en tubo de vidrio que se calienta en un hornillo provisto de una serie de mecheros BUNSEN con llaves.

Antes se rodeaba el tubo para protegerle de la acción del calor con una espiral formada por una lámina delgada de cobre; pero es más cómodo depositarle sobre un canal hecho con una hoja metálica, en cuyo fondo se coloca un poco de amianto ó magnesia calcinada.



(Fig. 2).

El tubo que ha de servir para la combustión debe ser de vidrio poco fusible, y tener $0^m,70$ ú $0^m,80$ de largo, y $0^m,012$ ó $0^m,015$ de diámetro. Se estira uno



(Fig. 3)

de los extremos en forma de cuello de cisne, con uno ó dos abultamientos separados por una estrangulación, que permiten adaptarle un tubo de caucho. (Fig. 3).

El tubo de vidrio debe estar absolutamente desprovisto de polvo orgánico y humedad. Para conseguirlo es bueno calentarlo al rojo y hacer pasar por él una corriente de oxígeno seco. Este gas se conserva en un gasómetro, al cual se unen frascos purificadores conteniendo soluciones de potasa y ácido sulfúrico, y después dos grandes tubos con las mismas substancias.

El mismo gasómetro es el que proporciona al oxígeno necesario para terminar el análisis.

Cuando el tubo ya está bien seco, se cierra la extremidad y se llena de oxígeno.

Se cierra también entonces á la lámpara el extremo estirado del tubo, y se introduce una columna de $0^m,15$ próximamente de óxido de cobre, que ocupa la parte posterior de aquel; se hace caer en su interior la materia que se vá á analizar, median-



(Fig. 4). Tubo de combustión.

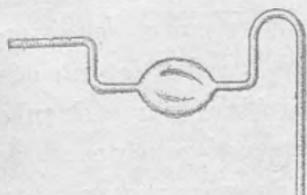
te el tubo mismo que la contiene, y, por último, se acaba de llenar de óxido de cobre. (Fig. 4).

Así preparado el tubo de combustión, se cierra cuidadosamente, y se hace la pesada de los que han de condensar el agua y el gas carbónico resultantes de la combustión del cuerpo. El agua es absorbida en un pequeño tubo en U (Fig. 5) conteniendo piedra pomez sulfúrica, y lleva en la parte superior un tapón de amianto que debe permanecer blanco después de terminada



(Fig. 5).

la operación. En sus dos extremos está provisto de otros dos tubos exactamente adaptados mediante tapones de caucho.

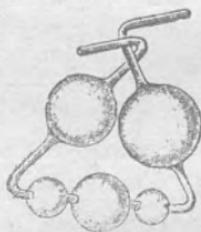


(Fig. 6).

Uno de estos tubos, que se halla unido por un extremo con el tubo de combustión, está encorvado y lleva una esfera destinada á condensar gran parte del agua que se forma. (Fig. 6).

Al fin de la operación, y después de las pesadas, se hace salir el agua que allí se acumula, y de esta suerte puede servir el tubo durante largo tiempo. Además esta disposición permite formar juicio acerca de si la combustión ha sido ó no completa, porque en este caso el agua condensada debe ser incolora, insípida y casi inodora.

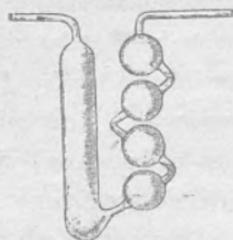
El aparato en que se ha de recoger el gas carbónico puede ser un tubo de bolas de LIEBIG, ó el de GEISLER, MITSCHERLICH, LUNGE, KONINCK y también la espiral de WINCKLER, conteniendo una solución de potasa cáustica de una densidad igual á 1,45. (Figs. 7 y 8).



(Fig. 7).—Tubo de bolas Liebig.

No se debe emplear una solución demasiado concentrada, porque daría lugar al poco tiempo á la formación de cristales de carbonato potásico, que podrían originar una obstrucción del tubo, y

tampoco una disolución diluida porque se saturaría muy pronto, y habría pérdidas de gas carbónico.



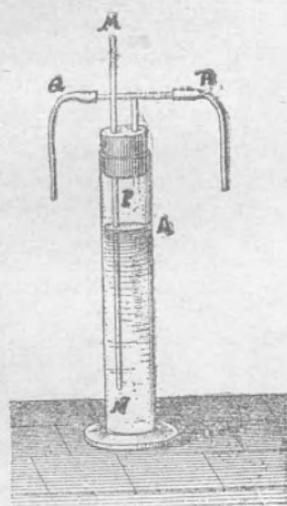
(Fig. 8).—Tubo de Koninck

Para acabar de hacer la condensación del gas carbónico, y sobre todo para absorber la pequeña cantidad de vapor de agua que puede evaporarse con el tubo LIEBIG, KONINCK, etc., conteniendo la potasa, se hace seguir á este otro tubo en U conteniendo

potasa, y que se pesa también antes del análisis.

El aumento de peso de este tubo no debe pasar de 0,002 á 0^{cm},003 cuando la combustión de la substancia orgánica se ha realizado en buenas condiciones.

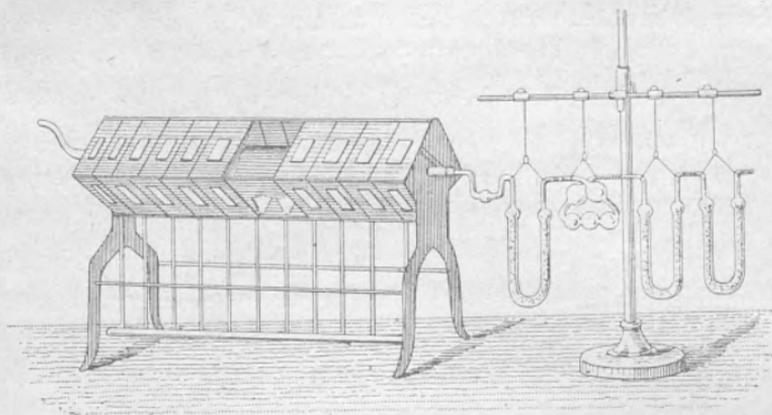
En fin: se adapta á la extremidad otro tubo en U conteniendo pomez sulfúrica, que sirve solo para absorver la humedad del aire que pudiera entrar en el aparato por causa de absorciones interiores. Para evitar un exceso de presión interna que podría ocasionar pérdidas; y para impedir á la vez que el tubo de combustión reblandecido por el calor, se perfore por causa de una dilatación sufrida en uno cualquiera de sus puntos, es necesario producir una depresión. Y este resultado se consigue poniendo la extremidad del aparato en comunicación con una trompa y un regulador de aspiración.



(Fig. 9).

Este último (*Fig. 9*), consiste en una probeta ó campana de pié conteniendo agua, y cerrada con un tapon de corcho con dos agujeros, atravesados por un tubo vertical MN y otro tubo de forma de T que es el P. Q. R. Una de las ramas horizontales de este último comunica con el aparato de análisis, y la otra está adaptada á una trompa. La depresión producida está regulada por la columna de líquido NA á la cual se le dá próximamente 0^m,20 de altura.

Hallándose enlazados los tubos, y dispuesto el aparato como acabamos de decir (*Fig. 10*), se encienden los mecheros de gas del hornillo correspondientes á la parte anterior del tubo de combustión, y se dejan arder hasta que esté al rojo el óxido cúprico, teniendo cuidado de no calentar las partes próximas al sitio en que se encuentra la substancia, porque puede experimentar un principio de descomposición antes de que las partes anteriores del tubo se hallen bastante calientes para descomponer los vapores resultantes. Después se encienden los mecheros de la parte posterior del mismo tubo, y cuando esta se halla al rojo, se inflaman los que se encuentran situados á la derecha é izquierda del punto donde se encuentra el cuerpo sometido al análisis, de modo que se produzca su combustión.



(Fig. 10).—Aparato dispuesto para la análisis elemental orgánica.
(Valoración del carbono é hidrógeno).

Esta combustión debe ser lenta, y la temperatura se gradúa teniendo en cuenta el número de burbujas que atraviesan el tubo LIEBIG ó KONINCK.

El fin de la combustión se conoce en que no hay desprendimiento gaseoso, y también por una absorción que se produce en el tubo de bolas.

Entonces para dar término el análisis se hace pasar una corriente de oxígeno. Esta operación tiene un doble objeto: en primer lugar sirve para arrastrar todo el gas carbónico remanente en el tubo, y además para acabar la combustión de las pequeñas cantidades de carbón. que no han sido quemadas por el óxido cúprico, reoxidando á su vez el cobre reducido durante la operación. Se continúa la corriente de oxígeno hasta que se desprenda este gas por la extremidad del aparato, lo cual se reconoce por la propiedad que posee de encender una cerilla que presenta solo un punto en ignición.

No queda más que pesar los tubos conteniendo el ácido sulfúrico y la potasa; pero antes de desmontar el aparato, hay que hacer pasar por aspiración un cierto volúmen de aire por dichos tubos, á fin de expulsar el oxígeno.

Este gas es en efecto más pesado que el aire, y sería una causa de error al pesar los tubos que han absorbido el agua y el gas carbónico.

Hemos supuesto antes el caso de una substancia sólida; pero si el cuerpo que se va analizar fuera líquido, se introduce en una esfera hueca de vidrio, estirada por uno de sus puntos formando una especie de pequeño matraz con cuello casi capilar



(Fig. 11).

(Fig. 11). Se pesa vacío, y después se llena incompletamente calentándolo, y sumergiendo la extremidad capilar del cuello en el líquido. Se cierra á la lámpara, se vuelve á pesar, y la diferencia es el peso de la substancia introducida.

Antes de dejar caer este matracito en el tubo de combustión se tiene cuidado de romperle la punta, que también se introduce en el tubo.

No se puede operar de la manera que acabamos de decir si el líquido es poco volátil, porque no pudiendo ser volatilizado sin descomposición, la esfera de vidrio se llenaría de materia carbonizada que escaparía á la combustión. En este caso se introduce el líquido en un pequeño tubo abierto, porque de esta manera el óxido cúprico que se añade enseguida se impregna de la substancia. En el caso de una materia azoada la combustión se hace de la misma manera, pero es preciso tener cuidado de colocar en la parte anterior é interna del tubo de combustión una columna de 25 centímetros de torneaduras de cobre, destinadas á reducir los vapores nitrosos que podrían escaparse; y que serían absorbidos por el tubo con ácido sulfúrico, y sobre todo por el que contiene potasa.

La parte donde está el cobre debe calentarse al rojo, al mismo tiempo que la anterior del tubo conteniendo el óxido cúprico.

No debe emplearse óxido reducido por el hidrógeno, como aconsejan algunos autores, porque este cobre puede contener un poco de hidrógeno, y desprender agua durante la combustión. Basta emplear torneaduras de cobre bien limpias y secas.

Se debe también agregar cobre, cuando se trate de analizar substancias conteniendo cloro, bromo, azufre, etc., y en todos estos diversos casos el tubo de combustión debe ser un poco más

largo que para el análisis de los cuerpos conteniendo simplemente carbono, hidrógeno y oxígeno.

Cuando se analiza una sal orgánica, pueden presentarse tres casos: el metal de la sal puede quedar en el residuo al estado metálico ó al estado de óxido, que es lo que sucede con los metales propiamente dichos; ó bien la sal puede dar por calcinación un carbonato, como se verifica con las de potasio y sódio; y por último, puede quedar también una mezcla de carbonato y óxido, que es lo que resulta con las sales de los metales térreos, tales como las de bario, estroncio, etc.

En el primer caso, un análisis hecho en las condiciones antes citadas, dará exactamente el carbono é hidrógeno, en el segundo se podrá restituir por el cálculo la cantidad de gas carbónico correspondiente al sódio y al potasio, valorados previamente por una operación directa.

Y en el tercer caso, ó en el de una sal alcalina conteniendo al mismo tiempo cloro, bromo, iodo, azufre etc, será fácil conseguir que se desprenda todo el gas carbónico correspondiente al carbono que posee la sustancia, mezclándola íntimamente con un ácido no volátil, que pueda desalojar fácilmente el gas carbónico. DUMAS ha propuesto el empleo del ácido metantimónico, pero también puede usarse la sílice bien seca y el ácido túngstico.

Modificaciones del procedimiento analítico anterior.—

En vez de mezclar antes la sustancia que se analiza con óxido cúprico, se puede introducir en un tubo de vidrio abierto por sus dos extremos conteniendo dicho óxido, una capsulita alargada ó navecilla de platino ó porcelana en la que se coloca aquella, y efectuar la combustión desde el principio al fin, con una corriente de oxígeno (GLASER). También puede sustituirse en este caso el óxido cúprico por el amianto platinado. (Procedimiento de KOPFER). Y según DUDLEY es muy ventajoso efectuar la combustión del cuerpo dentro de un tubo de platino que contenga en la parte anterior bióxido de manganeso granulado.

CLOEZ ha propuesto hace muchos años sustituir el tubo de vidrio por otro de hierro, realizando la combustión en un cañón de fusil conteniendo óxido cúprico. La sustancia se introduce también en una navecilla de platino, y la combustión se puede efectuar en una corriente de oxígeno.

El empleo del tubo de hierro presenta muchos inconvenientes: no se puede ver como se produce la combustión en el interior de él, y el carbono que contiene el hierro puede ser causa de error notable (sobre todo cuando es nuevo) alterando mucho los resultados.

En el caso que la substancia analizada contuviera nitrógeno, se hacen pasar los gases de la combustión, como diremos luego, por una capa de torneaduras de cobre que se coloca en la parte anterior del tubo enrojecido.

El cobre se debe privar antes de ciertas cantidades de óxido, calentándole en una atmósfera de hidrógeno, y como retiene algo de este gas, se introduce después, cuando está todavía caliente, en un tubo de ensayo bien seco, conteniendo una pequeña cantidad de alcohol metílico, ó mejor de ácido fórmico: así resulta completamente privado de hidrógeno, que durante la combustión formaría agua y sería una causa de error.

Si la substancia que se analiza contiene azufre, la modificación mejor consiste en hacer pasar los gases por una capa de peróxido de plomo, y también se puede sustituir el óxido de cobre por el cromato de plomo que fija el anhídrido sulfuroso, dando origen á sulfato de dicho metal que no se volatiliza.

La determinación cuantitativa del carbono se puede en muchos casos efectuar por vía húmeda, oxidando la substancia con ácido crómico y sulfúrico (MESSINGER).

Valoración del nitrógeno.—Cuando la substancia que se analiza contiene nitrógeno, su valoración se hace aparte, después de determinar el carbono, hidrógeno y oxígeno con otra porción del compuesto.

Se puede hacer uso de dos procedimientos principales: uno consiste en valorarlo al estado de gas libre, y el otro al estado de amoniaco.

Los dos procedimientos antedichos presentan el mismo grado de precisión; pero el primero es más general, en tanto que el segundo no puede emplearse cuando el cuerpo que se analiza es un derivado del ácido nítrico, ó de un compuesto oxigenado cualquiera del nitrógeno.

El más general consiste esencialmente en quemar las substancias orgánicas mezcladas con óxido cúprico en un tubo de vidrio que se acaba de llenar con torneaduras de cobre.—Así se producen no sólo gas carbónico y agua, sino también nitrógeno y compuestos oxigenados de este cuerpo que al pasar por el cobre al rojo se reducen dejando libre todo el nitrógeno. Luego se mide su volumen y de este se puede inferir el peso.

Valoración del nitrógeno en volumen.—Este procedimiento debido á DUMAS, se funda en la acción que ejerce el óxido cúprico sobre las substancias nitrogenadas. Al rojo na-

ciente se produce nitrógeno mezclado con cantidades variables de los óxidos de este cuerpo, según la naturaleza de la sustancia que se analiza, y se desprende al mismo tiempo gas carbónico y vapor de agua producidos por la combustión del carbono y del hidrógeno. Los óxidos de nitrógeno pueden ser reducidos por el cobre y dejar así en libertad todo el nitrógeno que ellos contienen. Midiendo el volúmen gaseoso obtenido se podrá calcular la cantidad de nitrógeno en el cuerpo que se analiza.

Para esta operación se emplea un tubo de vidrio poco fusible, de 0^m,95 de longitud, y cerrado en un extremo. En el fondo del tubo se coloca una cierta cantidad de bicarbonato sódico, ocupando una extensión de 0^m,10. Esta sustancia tiene por objeto producir una corriente de gas carbónico para expulsar del interior del tubo todo el aire que contiene al principio de la operación, y arrastrar el nitrógeno que permanece en él al fin de la misma. Se añade una columna de 0^m,15 próximamente de óxido cúprico, después se introduce la mezcla de óxido y de la sustancia, é inmediatamente otra vez óxido cúprico en una longitud de 0^m,25; y, por último, se acaba de llenar el tubo con torneaduras de cobre.

Si la sustancia que se va á analizar es líquida, se le encierra en una esfera hueca de vidrio, ó en un tubo abierto, como para la valoración del carbono é hidrógeno.

En este caso es completamente inútil la desecación del óxido cúprico, pero es preciso someterle á una calcinación reciente á fin de destruir las sustancias nitrogenadas que pudiera contener. Es conveniente encorvar un poco la extremidad abierta del tubo en una extensión de 0^m,10, haciendo salir esta parte fuera del hornillo de combustión en que se calienta, y así se evita que el agua que pueda desprenderse, producida por el óxido de cobre no desecado, ó por el bicarbonato sódico, y, en fin, por la combustión del hidrógeno de la sustancia, no se condense en la parte anterior de aquel y determine su rotura.

Dispuesto el tubo de combustión sobre el hornillo, descansando en un lecho de amianto, se le adapta mediante un tapón

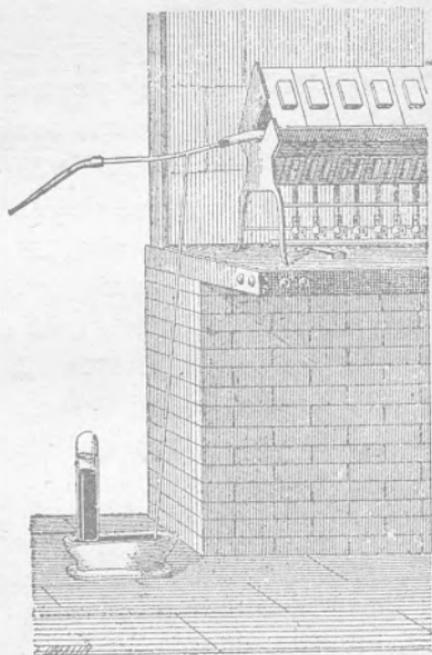
de caucho un tubo conductor bien ajustado de una longitud vertical superior á 0^m,76.

Este tubo tiene forma de T, y la rama exterior está provista de una llave de vidrio bien engrasada, ó simplemente dispuesta para ser cerrada á la lámpara. Esta rama es la que se pone en comunicación con una trompa, mediante la que se puede hacer el vacío en el tubo de combustión, y el conductor de los gases.

La parte inferior de este último tubo se sumerge en el mercurio de una pequeña cuba hidrargírica, y sirve para conducir los gases á una pequeña campana graduada, llena también de mercurio, en la cual se introduce, mediante una pipeta curva, una cantidad de solución concentrada de potasa.

Dispuesto el aparato como se representa en la (*Fig. 12*), se extrae con la trompa el aire contenido en los tubos, y el mercurio se eleva en la rama conductora de los gases, pero no puede penetrar en el tubo de combustión á causa de la gran longitud de aquélla.

Para desalojar completamente el aire, se calienta ligeramente el bicarbonato hasta que el aparato se llena completamente de gas carbónico; se hace el vacío de nuevo y se vuelve á efectuar la misma operación una segunda vez: se cierra entonces la llave de comunicación con la trompa, ó se estira á la lámpara esta rama del tubo en T, y se observa que el mercurio desciende en la que comunica con el baño hidrargírico. Se comienza entonces la calefacción poniendo al rojo la columna de óxido de cobre de la parte anterior del tubo, se calienta después la parte posterior,



(Fig. 12).

y se termina aproximándose poco á poco á la región donde se encuentra la mezcla de la substancia y el óxido cúprico.

Se llega en fin á esta parte y se calienta lentamente, regularizando la acción del calor por la velocidad del desprendimiento de los gases que se reciben en la campana graduada del baño hidrargírico.

En esta campana la potasa absorbe el gas carbónico y el nitrógeno asciende hasta la parte superior.

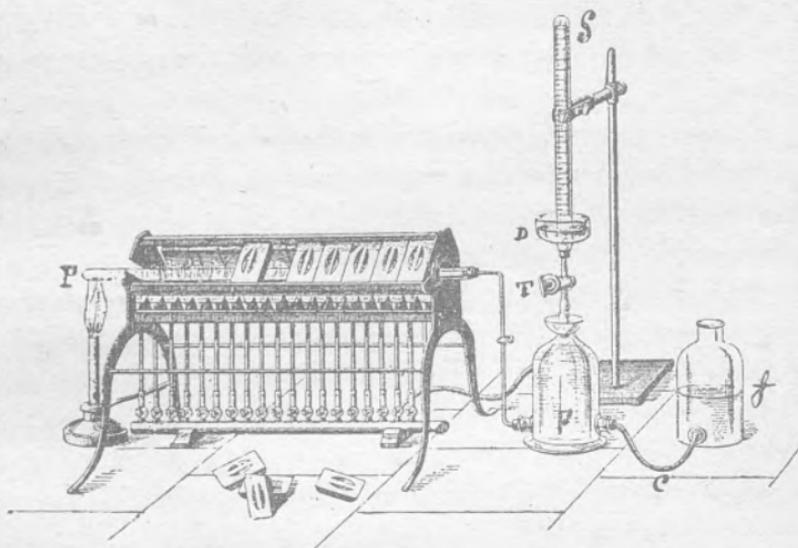
Cuando el desprendimiento de gases cesa, hay que expulsar todo el nitrógeno del interior del tubo de combustión, para lo cual se calienta el bicarbonato sódico, y el gas carbónico producido se encarga de realizarlo. Se agita entonces un poco la campana graduada, para absorber el gas carbónico que no lo ha sido por la potasa, y se transporta con un cucharón de hierro conteniendo mercurio á una cuba hidroneumática. En esta el mercurio cae al fondo, así como la solución de potasa, y el gas se hace pasar mediante un pequeño embudo á un tubo graduado de menor diámetro, y se lee el volúmen del nitrógeno á la temperatura y presión en que se opera. Puede suceder que la substancia analizada sea muy oxigenada, como en el caso de un cuerpo nitrado, y entonces el nitrógeno puede encerrar un poco de protóxido y bióxido de nitrógeno. En realidad la presencia del primer gas no es una causa de error, porque contiene un volúmen igual al suyo de nitrógeno, pero el segundo no contiene más que la mitad, y es preciso conducir el análisis de manera que se obtenga sólo nitrógeno puro.

Esto no obstante, la operación no resulta perdida porque se haya producido un poco de bióxido de nitrógeno. Basta valorarlo absorbiéndole mediante una solución de sulfato ferroso, y restar después del volúmen total la mitad del ocupado por el óxido nítrico.

Modificaciones.—DUPRÉ ha modificado el aparato, á fin de suprimir toda manipulación sobre el mercurio, como representa la (*Fig. 13*).

El tubo de combustión está dispuesto como en el caso de la valoración del carbono, pero su parte posterior comunica con un

aparato productor de gas carbónico, ó mejor con un tubo de vidrio verde (P) que sale fuera del hornillo, conteniendo bicarbonato sódico pulverizado.



(Fig. 13).

Los bordes de los dos tubos se ponen en contacto mediante un tubo de caucho. El aparato destinado á recibir el gas está lleno de una legía de potasa. Se halla compuesto de un frasco F, cuyo cuello, terminado en forma de cápsula, está provisto de un tubo con llave T que termina en una cubeta D, en la que se introduce otro tubo ancho y graduado G. El frasco lleva dos tubuladuras en su parte inferior, de las cuales una sirve para conducir los gases del tubo de combustión, y la otra comunica mediante un tubo de caucho, C, con otro frasco f lleno de lejía de potasa que sirve para regular la presión.

Unidas todas las partes del aparato de absorción y este con el tubo de combustión del hornillo, se calienta suavemente la parte posterior P del tubo conteniendo el bicarbonato sódico; y cuando se supone que todo el aire se ha expulsado, se levanta el frasco regulador de la presión f, á fin de hacer salir algunas burbujas de aire que pueden haber quedado acumuladas en lo alto del frasco F receptor del gas. Después se

cierra la llave T de la parte superior, y se observa si el gas que llega del tubo de combustión es absorbido totalmente y cuando esto sucede, el aparato no contiene aire. Entonces se hace la combustión de la substancia como de ordinario, y al fin se expulsa el nitrógeno mediante una corriente de gas carbónico.

La cubeta D en que termina el tubo de la parte superior del frasco receptor se llena de agua, y en ella se introducen los bordes del tubo ancho graduado G lleno de legía de potasa, al cual se hace pasar el nitrógeno recogido.

No se debe hacer inmediatamente la lectura del volumen gaseoso, porque una pequeña cantidad de gas carbónico se escapa á la absorción, y es preciso dejarle 24 horas en contacto con la potasa en el tubo graduado. Se transporta enseguida este á una cuba llena de agua donde la potasa se puede difundir, y se lee el volumen con las precauciones habituales.

Otras modificaciones.—En vez de recoger el nitrógeno en una campana graduada ordinaria, es mucho más cómodo emplear el azotómetro de SCHIFF, de QULKOWSKY, de GROVES, ó de YLINSKI. El nitrógeno de los cuerpos nitrosos ó nitroderivados se puede valorar mediante una solución de cloruro estannoso. Los grupos NO_2 y NO se transforman en amídicos, y el cloruro estánnico formado se determina con una solución de iodo. Para valorar á la vez el nitrógeno y el hidrógeno, habiéndolo hecho antes del carbono por vía húmeda, se puede seguir el procedimiento de MESSINGER (Ber, 22, 1894).

Cálculos necesarios para llegar al conocimiento de la composición centesimal de las substancias orgánicas.—

1.º - *Cuando contienen hidrógeno, oxígeno y carbono.*—Teniendo presente el peso de la substancia analizada, y lo que han aumentado los tubos de cloruro cálcico ó pómez sulfúrica, y los de potasa, se sabrá fácilmente las cantidades de agua y de gas carbónico que corresponden á dicho peso, y por ellas se viene en conocimiento de la composición del principio analizado, del modo siguiente:

El peso molecular del gas carbónico segun su fórmula es:

$$\begin{array}{r} \text{Carbono.} \quad . \quad . \quad . \quad 12 \\ \text{Oxígeno.} \quad . \quad . \quad . \quad 32 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} \text{Carbono.} \\ \text{Oxígeno.} \end{array}} \right\} = 44$$

Y esto nos dice, que en 44 partes de gas carbónico hay 12 de carbono; y, por tanto, que en 22 hay 6. Si designamos con la letra P el peso del gas carbónico obtenido, y por C el carbono que se busca, tendremos la proporción siguiente:

$$22 : 6 :: P : C$$

y como

$$22 : 6 :: 11 : 3$$

sustituyendo en la primera proporción los términos 22 y 6, por sus equivalentes 11 y 3, tendremos que

$$11 : 3 :: P : C$$

De donde

$$C = 3 \frac{P}{11}$$

Lo cual nos dice, que *la cantidad C de carbono de la substancia analizada, es igual al peso P del gas carbónico producido multiplicado por 3, y dividido por 11.*

El hidrógeno se calcula de la misma manera. La fórmula del agua da

$$\begin{array}{l} \text{Hidrógeno} = 2 \\ \text{Oxígeno} = 16 \end{array} \left\{ = 18 \right.$$

Es decir, que en 18 partes tiene 2 de hidrógeno y 16 de oxígeno; ó lo que es lo mismo, que 9 partes de agua contienen 1 parte de hidrógeno, de donde se deduce que la unidad de peso del agua contiene $\frac{1}{9} = 0,1111$ de hidrógeno.

Se obtendrá, pues, el hidrógeno, dividiendo por 9 el peso del agua producida por la combustión. Y si llamamos P' á este peso la cantidad de hidrógeno será $\frac{P'}{9}$, ó bien:

$$\frac{P'}{9}, \text{ ó } P' \times 0,1111$$

Siendo costumbre referir á 100 partes la composición de las substancias orgánicas, es preciso indicar el modo de poderlo hacer con los datos obtenidos por los anteriores cálculos.

Si se designa por P el peso de la substancia analizada, y por sus símbolos respectivos el carbono é hidrógeno encontrados, se reducirán

á 100 partes las cantidades halladas de estos cuerpos, mediante las proporciones siguientes:

$$P : C :: 100 : x$$

$$P : H :: 100 : y.$$

$$\text{De donde tendremos: } x = \frac{C \times 100}{P}$$

$$y = \frac{H \times 100}{P}$$

2.º—Cálculos necesarios cuando la substancia analizada contiene carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.

Sabido el volúmen del nitrógeno, se determina su peso multiplicando lo que pesa 1 cm³ de aire por la densidad de aquel, y así tendremos el peso de 1 cm³ de dicho gas; pero como el volumen varía con la temperatura y presión, es preciso reducirle á la temperatura y presión normales, por medio de la fórmula siguiente:

$$V_n = \frac{V(H - f)}{(1 + 0,00367 \cdot t) 760}$$

en la que

V_n representa el volúmen normal desconocido que se busca.

V " el volúmen observado.

H " la presión barométrica en el momento de hacer la observación.

f " la tensión del vapor de agua á la temperatura en que se opera.

t " la temperatura del nitrógeno.

0,00367 " el coeficiente de dilatación de los gases.

760 " la presión ordinaria.

Y obteniendo el volúmen normal V_n del gas, se averigua su peso P , multiplicando V_n por 0,001256 que es el peso de 1cm³ de nitrógeno á 0° y 760^{mm}

$$P = V_n \times 0,001256$$

Y, por último: se tendrá la proporción en 100 partes multiplicando el peso P por 100, y dividiendo el producto por el de la substancia analizada.

Sabida ya la cantidad de nitrógeno que la substancia contiene en 100 partes, y la del carbono é hidrogeno de la misma por el

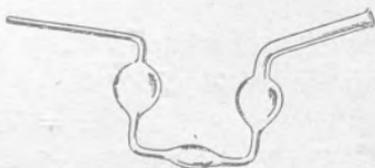
análisis anterior, el oxígeno se halla por diferencia, lo mismo que en el caso de las sustancias oxihidrocarbonadas.

Valoración del nitrógeno al estado de amoniaco.—1.º—
Procedimiento de WILL y VARRENTRAPP.—Cuando el nitrógeno no se encuentra en las sustancias orgánicas formando una combinación oxigenada (nitroderivados, etc.), se desprende todo él al estado de amoniaco (NH_3), bajo la acción combinada de los álcalis y el calor.

Recoger este amoniaco, transformarle en cloruro, y precipitarle bajo la forma de cloroplatinato, es á lo que se reduce el procedimiento analítico que vamos á estudiar.

El álcali que se emplea es la *cal sódica ó sodada*, porque no ataca al vidrio como lo hacen la potasa ó sosa ordinarias. Esta *cal sódica* se prepara disolviendo una parte de hidrato de sódio, y añadiendo poco á poco á la disolución dos partes de cal apagada. Se deseca la mezcla en un crisol de barro, y cuando está fría se reduce á polvo fino, y se conserva en un frasco de boca ancha con tapón esmerilado. Cuando se quiera hacer uso de ella se debe calentar suavemente.

La operación se practica del modo siguiente: se mezcla la sustancia pesada $0^{\text{m}},2$ á $0^{\text{m}},4$ según su riqueza en nitrógeno) con la cal sodada; y reducida á polvo fino, se introduce en un tubo de combustión de vidrio verde estirado en punta, cuya longitud sea próximamente de $0^{\text{m}},30$, y se acaba de llenar de cal sodada. A la extremidad abierta del tubo de combustión se adapta, mediante un tapón de goma, un tubo de WILL (Fig. 14) ó de bolas LUNGE, conteniendo ácido clorhídrico diluido. Se calienta sobre un hornillo de combustión, primero por la parte anterior, y después en la parte del tubo conteniendo la mezcla. Para transportar todo el amoniaco al



(Fig. 14).

tubo de bolas WILL, se aspira á través del aparato una corriente de aire, después de haber roto la punta estirada del tubo; se precipita el cloruro amónico formado, mediante el cloruro de

platino al estado de cloroplatinato amónico (Cl_4Pt), $2\text{Cl}(\text{NH}_4)$; se recoge el precipitado, se calcina, y se pesa el platino resultante. A cada átomo de platino corresponden dos moléculas de NH_4 , y, por tanto, dos átomos de nitrógeno.

Generalmente con este método se encuentra un poco menos de nitrógeno del que contienen las sustancias orgánicas, porque una parte del amoniaco se descompone. Se puede evitar esto añadiendo á la sustancia un poco de azúcar, y teniendo cuidado de no calentar demasiado el tubo.

Para hacer más general el método de WILL y VARRENTRAPPE se añade á la cal sodada una sustancia reductora. Según GOLDBERG sirve para este fin una mezcla de cal sodada (100 partes), sulfuro de estaño (100 partes), y azufre (20 partes). Con esta mezcla se puede determinar el nitrógeno de los derivados nitrados, y de los compuestos azóicos orgánicos. Según ARNOLD una mezcla de cal sodada (2 partes), hiposulfito sódico (1 parte) y formiato sódico (1 parte) puede servir también para los derivados nitrados.

Procedimiento de Peligot.—El procedimiento que acabamos de describir tiene el inconveniente de que hay que introducir al fin de la operación una corriente de aire, que puede tener amoniaco; y además es de una ejecución larga y difícil. BINEAU le simplificó algo y PELIGOT introdujo modificaciones tan importantes, que puede considerarse como un procedimiento distinto.

Vamos ahora á describirle, tal como le ha practicado este último Químico.

En el fondo de un tubo de vidrio poco fusible, de medio metro de longitud poco más ó menos, se pone un gramo de ácido oxálico: se introduce después bastante cal sodada para formar una columna de $0^m,03$ á $0^m,04$, inmediatamente la mezcla formada por la sustancia nitrogenada y la misma cal, y el resto del tubo se acaba de llenar de cal sodada sola, dejando vacíos 3 á 4^{cm} . Para evitar la proyección de un poco de la cal en el aparato condensador que debe unirse á este tubo, se coloca un tapón de amianto.

Al salir los gases, producto de la calcinación, van á parar á un condensador análogo al de WILL y VARRENTAPP, el cual contiene ácido sulfúrico diluido para saturar 0,2125 de amoniaco, cantidad que corresponde exactamente á 0,175 de nitrógeno.

La operación se conduce de la misma manera que en el procedimiento anterior, y al finalizar se calienta la parte que contiene el ácido oxálico, el cual por la doble influencia del calor y de los álcalis produce un desprendimiento de hidrógeno que desaloja el amoniaco del interior del tubo; no habiendo necesidad de la corriente de aire que se empleaba en el procedimiento anterior.

La modificación más importante que introdujo PELIGOT, fué la de reducir á un simple ensayo volumétrico la valoración del nitrógeno. Esto se comprenderá fácilmente sabiendo que el ácido sulfúrico tiene una concentración determinada, y, por lo tanto, después de haber absorbido el amoniaco fácil será determinar la cantidad de ese álcali que ha neutralizado el ácido.

Para esto se prepara una solución de ácido sulfúrico de concentración conocida, empleando 61^{gr},250 de SO_4H_2 de 66°, y diluyéndole en la cantidad de agua necesaria para completar un litro. Claro está que 10 cc. de este líquido contendrá 0^{gr},6125 de ácido real. Se toma con una pipeta graduada esta cantidad, se introduce en el condensador, y se añade un poco de agua destilada; se hacen pasar los gases de la combustión por el líquido, y después se investiga mediante el sacarato cálcico la cantidad de ácido sulfúrico que ha quedado libre, ó sin neutralizar por el amoniaco, del mismo modo que se practica un ensayo acidimétrico cualquiera.

Al efecto, se toman 10 cm^3 de la solución sulfúrica, se vierten en un vaso de precipitación colocado sobre un papel blanco, se añaden unas gotas de tintura de tornasol, y por medio de una bureta dividida en medios centímetros cúbicos, se adiciona sacarato cálcico hasta que la tintura de tornasol adquiera el color azul que le es propio. Llegado este caso, se ven los centímetros cúbicos de sacarato que se han empleado, y se tiene este dato anotado.

Después se hace lo mismo con el ácido que ha estado en el condensador durante el análisis, y la diferencia que exista entre estas dos operaciones nos dará á conocer la cantidad de amoníaco, y, por consiguiente, la cantidad de nitrógeno contenido en la materia analizada. Si la cantidad de esta última que ha sido sometida á la combustión fuera de 0'435^{gms}; si el sacarato cálcico empleado para neutralizar 10 cm³ de solución sulfúrica diluida estuviere representado por 35 divisiones de la bureta, y el necesario para saturar el ácido del condensador por solo 15, la diferencia entre los dos volúmenes de sacarato es de 20 divisiones; pero estas 20 divisiones serán al nitrógeno que se ha desprendido bajo la forma de amoníaco durante el análisis, como las 35 divisiones son al nitrógeno equivalente al ácido contenido en los 10 cm³ del líquido valorado, que como ya hemos dicho es 0^{gr},175.

De donde

$$35 : 0'175 :: 20 : x$$

y tendremos

$$x = \frac{0'175 \times 20}{35} = 0^{\text{gr}},1$$

No resta más que dividir ahora 0'1 por el peso de la sustancia analizada = 0'435, para conocer la proporción de nitrógeno que esta contiene, igual á 23'25 por 100.

Procedimiento de J. Kjeldahl para la valoración del nitrógeno.—Este procedimiento para la valoración del nitrógeno orgánico debido al *Director del laboratorio Carlsberg* de Kopenhagen, es ya muy conocido por los hombres de ciencia; pero sucede casi siempre con los procedimientos experimentales, que al dar cuenta de ellos las *Revistas Científicas* y los diferentes *Tratadistas* experimentan tantas mutilaciones, que al fin no hay quien los conozca.

Por esta razón hemos creído conveniente, teniendo en cuenta su importancia, consignar el procedimiento original del inventor, sin modificar ni omitir cosa alguna, tal como se practica actualmente en el citado laboratorio Carlsberg, por el ayudante profesor JESSEN HANSEN bajo la dirección del mismo KJELDHALH.

Reducido á lo más substancial consiste en someter un peso conocido del cuerpo que se analiza (1) después de haberse mezclado con una pequeña cantidad de óxido de cobre—á la acción del ácido sulfúrico concentrado puro y del calor, calentando la mezcla con un mechero de Bunsen á una temperatura próxima á la de ebullición del ácido durante una hora ó más.—Se emplea un matraz de buen vidrio de Bohemia de 100 cm³. de capacidad, y cuando el líquido está incoloro ó ligeramente amarillento se aparta de la llama, y estando aún caliente se agrega poco á poco polvo fino de permanganato potásico hasta que adquiere color verde obscuro. Y en cuanto el matraz se ha enfriado se diluye poco á poco el líquido con agua destilada hasta llenar próximamente la mitad de aquel.

Mediante este proceso de descomposición, oxidación y dilución, el nitrógeno de la substancia analizada se transforma en amoniaco, que uniéndose con el ácido sulfúrico en exceso forma sulfato amónico.

Después se vierte el contenido del matraz de descomposición y oxidación, en otro A ó M de cobre ó de vidrio, que forma parte de un aparato destilatorio (figs. 15 y 16), se lava bien el primero con agua pura que se adiciona al de destilación, de modo que haya por lo menos 100 cm³, y, por fin, se adicionan rápidamente 40 cm³ de una solución de sosa de 1'3 de peso específico, y se procede á destilar el líquido recogiendo el destilado en un vaso de ERLLENMEYER V ó C que contiene 15 cm³ de solución $\frac{N}{7}$ de ácido sulfúrico.

Finalmente se valora el ácido, que no ha sido neutralizado por el amoniaco producido por la acción del álcali sobre el sulfato amónico, mediante un procedimiento iodométrico y luego por el cálculo se infiere la cantidad de nitrógeno,

He aquí ahora los detalles del procedimiento. Las operaciones que es preciso realizar se pueden dividir en tres grupos.

- 1.º—**Transformación del nitrógeno en amoniaco.**
- 2.º—**Destilación.**
- 3.º—**Valoración.**

(1) La cantidad en peso de substancia que debe emplearse oscila entre 0gr,5 á 1 gramo.

No es preciso que estas operaciones se hagan unas tras otras inmediatamente, lo cual resulta muy cómodo cuando es necesario ejecutar una serie de determinaciones.

1.—Transformación del nitrógeno en amoniaco.

Se compone este primer grupo de cuatro operaciones:

- 1.^a—*Pesada de la substancia.*
- 2.^a—*Descomposición ó disolución.*
- 3.^a—*Oxidación.*
- 4.^a—*Dilución.*

Todas estas cuatro operaciones se practican en un mismo recipiente ó matraz de descomposición (*dekonpositionskolber*). Este es un matraz de buen vidrio de Bohemia, de capacidad de 100^{cc} próximamente, provisto de un cuello largo y estrecho.

1.^a—*Pesada de la substancia.*—En dicho matracito, tarado con gran exactitud, se pesa la substancia que se vá á analizar. Si es sólida se pasa inmediatamente á la descomposición siendo innecesario pulverizarla. Si fuera una solución, ó una substancia líquida, como por ejemplo la leche, en vez de pesarla se puede medir con una pipeta, verterla en el matraz, evaporarla lentamente en un desecador, ó á la llama de un mechero Bunsen provisto de una tela metálica revestida de amianto.—En este último caso es preciso tener cuidado de que no haya pérdida de substancia, agregando al líquido algunas gotas de ácido sulfúrico y un poco de óxido negro de cobre, teniendo el matracito en posición inclinada.

La cantidad de substancia que ha de emplearse en el análisis debe ser pequeña; se regula generalmente de modo que la cantidad en gramos multiplicada por su contenido en nitrógeno de un número que oscile entre 1 y 2.

Así por ejemplo, cuando se analizan cereales, se emplean 0gr,7 próximamente; si fuera leche se tomarían 4.^{cc}; y si albúmina ó substancias análogas se puede emplear una cantidad doble ó cuádruple, y después de oxidarlas se emplean 25 ó 50^{cc} del líquido resultante.

- 2.^a—*Descomposición ó disolución.*

Sobre la substancia sólida ó desecada —siempre en el mismo matracito— se vierten 10^{cc} de ácido sulfúrico concentrado puro, y se agrega un poco de óxido negro de cobre, propuesto por WILLFARTH para regularizar la ebullición y abreviar el proceso de la descomposición. Después se expone el matraz á la llama del gas, colocándole sobre una tela metálica revestida de amianto, y en posición inclinada con el objeto de evitar pérdida del cuerpo durante la ebullición. Con esta disposición los vapores condensados caen por las paredes, las lavan, y arrastran las partículas que pudieran estar adheridas á ellas. Esta posición inclinada puede obtenerse fácilmente con soportes adecuados.

La calefacción debe continuarse hasta la ebullición no muy viva, y después se disminuye la llama de modo que se mantenga así durante la descomposición que dura una hora, ú hora y media á lo más.

Esta operación no requiere vigilancia especial y permite al operador ausentarse del laboratorio por algún tiempo. Si la calefacción se prolongase más del que es necesario para la descomposición, se inicia por si misma la oxidación, lo cual se revela por los cambios de color que experimenta el líquido después que cesa el desprendimiento de gases al terminar la descomposición. El líquido que era al principio pardo obscuro, se vuelve amarillo, y finalmente incoloro. Pero no es necesario llegar á este grado de descomposición, ni es conveniente en muchos casos.

3.^a— *Oxidación.*

Esta transformación se realiza mediante el permanganato potásico. Se separa el matracito de la llama, se coloca sobre un soporte con tela de amianto, y se deja caer en pequeñas porciones y á cortos intervalos, polvo fino de permanganato potásico seco, sin preocuparse por la violenta reacción que se produce, acompañada de desprendimiento de vapores densos verdes, y á veces de pequeñas llamas dentro del matraz.

La práctica ha demostrado que no hay pérdida de amoniaco en esta operación.

Se agrega el permanganato hasta que el líquido adquiere color verde obscuro, y se comprende fácilmente que la cantidad

necesaria será tanto menor, cuanto más tiempo haya durado la descomposición.

Todo este proceso de oxidación dura menos de un minuto.

4.^a—Dilución.

En cuanto el matracito se ha enfriado, se diluye poco á poco el líquido con agua destilada hasta llenar próximamente la mitad de aquel, teniendo cuidado de evitar una elevación de temperatura demasiado fuerte al realizarse la unión del ácido sulfúrico concentrado con el agua.

El líquido en esta operación adquiere un tinte vinoso, y en ese estado puede permanecer todo el tiempo que se quiera, conservándole bajo una campana hasta someterle á la destilación.

II.—Destilación.

Para realizar la destilación se emplea un aparato muy sencillo, representado en la (Fig. 15), que se compone de cuatro partes.

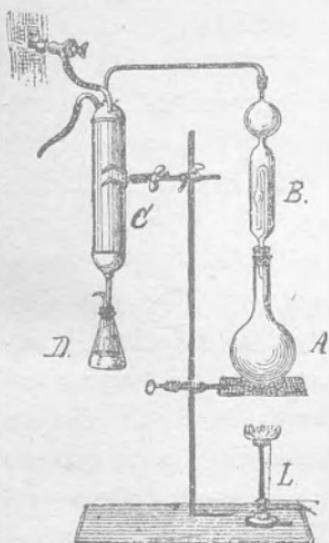
A. Un matraz destilador de cobre y de capacidad de medio litro.

B. Un aparato de loción con agua.

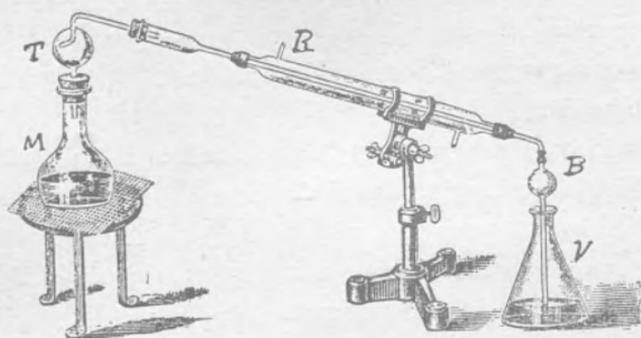
C. Un refrigerante de estaño cuya rama descendente atravesará un depósito de agua, que es de cobre estañado, y provisto de tubos para la entrada y salida del agua.

D. Un matraz colector ERLLENMEYER de capacidad de un cuarto de litro, provisto de un tapón de caucho con dos agujeros: uno sirve para dar paso al tubo refrigerante, que llega hasta la mitad del matraz sin tocar en el ácido, y otro para dar paso á un tubo de vidrio que comunica con la atmósfera.

En los laboratorios se puede sustituir el aparato descrito anteriormente por el representado en la (Fig. 16), compuesto de un matraz M, un tubo de Arnold T, una alargadera de Liebig R, y un tubo final B, que penetra en el vaso receptor V,



(Fig. 15).



(Fig. 16).

La operación de la destilación se practica del modo siguiente:

Unidas todas las partes del aparato (*Fig. 15*) se vierten en el vaso D que se coloca debajo del refrigerante, 15^{cc} de una solución $\frac{1}{7}$ normal de ácido sulfúrico.

Después se echa el contenido del matraz de descomposición, después de frío, en el de cobre A; se lava aquel con agua destilada, que se vierte también en el matraz de destilación, de modo que haya en este último una cantidad de líquido que no sea inferior á 100^{cc}. Luego se añaden rápidamente 40^{cc} de solución concentrada de sosa (densidad 1,3), é inmediatamente se une el matraz de cobre con todo el aparato destilatorio, B. C. D.

La rapidez con que se practica esta última operación tiende á impedir que se pierda amoniaco bajo la acción de la sosa en frío. La práctica ha demostrado que no se requieren modos especiales mecánicos para la adición de la sosa: basta servirse de un vaso graduado común. Por fin, se enciende la lámpara L debajo del matraz y se procede á la destilación, que debe continuar hasta que en el vaso colector de ERLÉNMEYER (D) se hayan recogido cerca de 100^{cc} de líquido. Para comodidad del operador se señala sobre el matraz con un trazo de lima el volúmen de 100^{cc}

Antes de terminar la destilación se retira por un momento la lámpara, y se sopla sobre el matraz de cobre para que caiga

por aspiración en el toda el agua contenida en el aparato lavador, por si contuviera algo de amoniaco. Esto es casi imposible, porque el agua está en continua ebullición durante el paso de los vapores del matraz destilatorio.

El líquido destilado puede guardarse cuanto tiempo se quiera, antes de someterle á la valoración.

III.—Valoración.

La determinación del amoniaco se hace valorando el ácido sulfúrico excedente por el método iodométrico fundado en la conocida reacción entre una mezcla de iodato, ioduro potásico y un ácido, mediante la cual se pone en libertad una cantidad de iodo equivalente á aquel, cuyo iodo puede ser valorado después por una solución de hiposulfito sódico, empleando como indicador el engrudo de almidón.

La operación se efectúa del modo siguiente:

En el mismo vaso colector conteniendo la solución amoniacal, limpia é incolora, se vierten sucesivamente

5^{cc} de una solución de IK al 5 por 100.

2^{cc} " " " " IO₃K al 4 por 100.

y algunas gotas, mejor en exceso que en defecto, de un buen engrudo de almidón, hasta que el líquido adquiera una coloración azul.

Después se procede como de ordinario á la valoración, empleando soluto $n\frac{1}{14}$ normal de hiposulfito sódico hasta completa descoloración del líquido.

Y como la solución $\frac{1}{7}$ normal de ácido sulfúrico empleada para recoger el amoniaco, tiene una concentración doble que la del soluto $\frac{1}{14}$ normal de hiposulfito, á cada 15^{cc} de aquella deben corresponder 30^{cc} de esta.

Restando de 30 el número de centímetros cúbicos de hiposulfito consumidos en la valoración, se puede saber la cantidad de ácido sulfúrico que se ha combinado con el amoniaco, y por tanto la cantidad de este último y la del nitrógeno.

Para mayor comodidad en el cálculo, á cada centímetro cúbico de hiposulfito corresponde $0^{\text{gm}},001$ de nitrógeno; y, por consiguiente, la diferencia entre 30^{cc} y los consumidos en la valoración da directamante en miligramos el nitrógeno orgánico contenido en la substancia analizada, deduciéndose fácilmente la proporción centesimal.

Como se comprende, si para la valoración se ha usado una bureta graduada en décimas y vigésimas de centímetro cúbico, podemos calcular décimas y vigésimas de miligramo de azoe ó nitrógeno, y he aquí una de las ventajas de este procedimiento, que por su exquisita sensibilidad permite el empleo de soluciones normales muy diluidas, y también operar sobre cantidades muy pequeñas de substancias sin perjudicar la exactitud de la determinación.

Advertencias.—Para completar la descripción del procedimiento empleado para la determinación del nitrógeno orgánico, son necesarias algunas observaciones y advertencias:

1.^a — *Acido sulfúrico.*

Se comprende la necesidad de que el ácido sulfúrico empleado sea absolutamente puro.

Para impedir que se altere á causa de la absorción del amoniac del aire, debe conservarse en vasijas cerradas con un tapón de cauchú atravesado por una pipeta graduada, cubierta, cuando no se usa, con un tubo de goma obturado mediante un trozo de varilla de vidrio.

Con esta precaución el ácido sulfúrico se mantiene puro durante muchos meses.

2.^a — *Lejía de sosa.*

La pureza de la lejía de sosa es indiferente si está bien hervida y no contiene nitratos: esto es, sino da amoniac con el zinc.

De todos modos, para evitar los errores que pudieran producirse por las impurezas de los reactivos, comprendida el agua destilada, es conveniente realizar una serie de análisis de comprobación operando sobre una substancia orgánica exenta de nitrógeno, como por ejemplo el azucar de caña, ó mejor la glucosa, que se puede obtener más fácilmente al estado de pureza.

3.^a—*Engrudo de almidón.*

El éxito de la valoración depende en gran parte de las cualidades del engrudo.

Para prepararle se emplea el almidón soluble, que se obtiene dejando en contacto durante una semana, á la temperatura ordinaria, fécula de patatas con ácido clorhídrico diluido (peso específico 1,05) en tal cantidad, que la fécula esté perfectamente cubierta; lavándola después por decantación hasta separar completamente el ácido, y desecándola entre papel de filtro á un calor suave. El almidón así obtenido, se disuelve fácilmente en agua cuando se calienta, y el soluto hecho en la proporción del dos por ciento próximamente debe saturarse de sal común, y así se conserva indefinidamente.

4.^a—*Hiposulfito de sódio.*

Para conservar largo tiempo la solución de hiposulfito de sodio es preciso sustraerla de la acción de la luz y del ácido carbónico.

Esto se consigue conservando la solución en un frasco negro recubierto con barniz al asfalto, y que tiene en su parte inferior un tubo de vidrio provisto de una llave que sirve para conducir el líquido valorado á la bureta, en tanto que el aire penetra en el frasco atravesando un tubo lleno de cal sodada.

Es preciso además preparar la solución con una sal pura en pequeños cristales, y con agua hervida reciente. En tales condiciones permanece inalterada durante muchos meses.

La concentración del soluto de hiposulfito debe ser tal, que 1^{cc} corresponda á 0^{gm},001 de nitrógeno (solución $\frac{1}{14}$ normal); esto es, debe contener 17^{gr},7 de hiposulfito sódico puro, cristalizado, por litro.

El ácido sulfúrico debe ser dos veces más concentrado, esto es, $\frac{1}{7}$ normal. Su valoración no es preciso que sea de una exactitud tan rigurosa como la del hiposulfito: basta que 15^{cc} de ácido sulfúrico $\frac{1}{7}$ normal correspondan aproximadamente á 30^{cm} de hiposulfito, lo cual se tendrá en cuenta al hacer la sustracción de los centímetros cúbicos de soluto de este último cuerpo gastados en la valoración.

Para valorar el hiposulfito se puede emplear una solución normal de iodo puro; pero es más cómodo y muy exacto, someter á la destilación una cantidad conocida de sulfato amónico puro y operar con ella como si fuera una substancia orgánica. Como la cantidad de amoniaco que destila es conocida, se averigua fácilmente á cuanto corresponde cada centímetro cúbico de solución de hiposulfito. La preparación exacta de ésta requiere mucho tiempo y gran cuidado, pero uno y otro están compensados por la rapidez con que después se opera, pudiendo hacer 15 ó 20 determinaciones al día con gran facilidad y exactitud.

5.^a—*Empleo del anhídrido fosfórico.*

Algunos autores consideran indispensable el empleo del anhídrido fosfórico en el procedimiento KJELDAHL.

Pero en el mayor número de los casos, y aun para los albuminóides y sus derivados, basta con el ácido sulfúrico concentrado inglés para obtener la disolución. Pero en el caso de compuestos aromáticos, y especialmente de los alcalóides, que retienen muy tenazmente su nitrógeno, es conveniente agregar al ácido sulfúrico inglés, algunas gotas de sulfúrico fumante y anhídrido fosfórico, con objeto de acelerar la descomposición. En este caso la disolución debe conducirse hasta que el líquido esté perfectamente claro.

Esto no obstante, el anhídrido fosfórico está casi abandonado por todos los Químicos, y en vez de él se emplea para acelerar la descomposición, ó el óxido de cobre como usa KJELDAHL ó bien un poco de mercurio como WILLFARTH ó una gran cantidad de sulfato ácido de potasio recomendado por el doctor GUNNING de Amsterdam.

6.^a—*Ausencia de la coloración azul.*

Puede suceder á veces que por una proporción excesiva de nitrógeno en la cantidad de substancia orgánica sometida al análisis, los 15^{cc} de ácido sulfúrico $\frac{1}{7}$ normal se saturen completamente ó se sobresaturen de amoniaco.

La saturación ó sobresaturación se reconoce al instante por que no aparece la tinta amarilla, á seguida de la adición del iodo y del iodato de potasio, y mejor todavía por la falta de la

tinta azul después de adicionar el engrudo de almidón. Se remedia este inconveniente agregando al líquido otros 15^{cc} de la solución $\frac{1}{4}$ normal de ácido sulfúrico, de los que se tendrá cuenta al valorar los centímetros cúbicos de hiposulfito. No hay que temer que haya pérdida de amoniaco en este caso.

7.^a—*Reaparición de la coloración azul.*

Después de algún tiempo que se ha obtenido la deccoloración completa mediante el hiposulfito, sucede que el líquido vuelve á adquirir una ligera tinta azul que va poco á poco aumentando de intensidad.

Esta reaparición se verifica tanto más pronto cuanto más exacta ha sido la valoración, resultando así este fenómeno como una prueba de exactitud.

8.^a—*Adición excesiva de hiposulfito.*

Como prueba de una exacta valoración, puede servir también la reaparición del color azul obtenido artificialmente agregando una gota de ácido sulfúrico.

Si esta reaparición no se efectuara es señal de que se ha agregado una cantidad excesiva de hiposulfito.

Se remedia el error sometiendo el líquido, tal como está á una segunda destilación: la presencia de los reactivos adicionados no afecta en manera alguna á la destilación del amoniaco.

Valoración del cloro, bromo y iodo.—Para la determinación cuantitativa de los halógenos se puede emplear los dos métodos siguientes: *que se reducen á transformar dichos elementos en cloruros, bromuros ó ioduros y precipitarlos después con el nitrato de plata al estado de sal argéntica.*

1.—En un tubo de vidrio difícilmente fusible de 0,^m30 de longitud se introduce primero un poco de óxido de calcio, después la mezcla íntima de la substancia con el mismo cuerpo, y por fin otra capa del óxido. La cal empleada debe estar exenta de cloro. Se calienta después el tubo; empezando por la parte anterior de la columna de cal, antes de llegar á descomponer ó volatilizar la substancia orgánica. Efectuada la combustión, se hace caer la cal en un vaso conteniendo agua, se lava después el tubo con el mismo líquido y con ácido nítrico que se

vierte sobre la cal. Al contenido se agrega más ácido nítrico hasta disolución completa, y se filtra para separar las partes insolubles, formadas en su mayoría de carbón de la materia orgánica, y no resta después otra cosa que valorar el cloro, el bromo y el iodo, precipitando el líquido ácido, filtrado por un exceso de solución de nitrato argéntico. Debemos advertir, que si la substancia es un líquido volátil se encierra en una esfera hueca de vidrio, como ya hemos dicho al tratar de la valoración del carbono, hidrógeno, y oxígeno de la molécula orgánica.

Más fácilmente que con la cal sola, se verifica la descomposición de las substancias orgánicas empleando una mezcla de cal con $\frac{1}{4}$ de su peso de carbonato sódico, ó bien con una parte de esta sal y dos de nitro.

Para substancias poco volátiles se puede calentar la masa directamente en un crisol de platino ó de porcelana. Los cuerpos que contienen iodo forman un poco de ácido iódico, que se reduce después sometiendo la solución á una corriente de gas sulfuroso.

En vez de pesar el precipitado argéntico, es mucho más cómodo determinar los halógenos volumétricamente, según el procedimiento llamado de VOLHARDT, mediante el sulfocianuro amónico.

Procedimiento de Carius para la valoración de los halógenos en la molécula orgánica.—La substancia pesada de antemano, *se calienta de 150° á 350° con ácido nítrico y un poco de nitrato de plata*, en un tubo resistente de vidrio cerrado por sus dos extremos. Para la calefacción es conveniente emplear la estufa de BABO.

La substancia se puede oxidar también siguiendo el proceso de P. KLASON, del cual trataremos luego al hablar de la valoración del azufre.

En muchos casos, especialmente cuando las substancias orgánicas son solubles en el agua, se puede transformar fácilmente á los halógenos en sales, mediante la acción de la amalgama de sódio.

Valoración del azufre y del fósforo.—Todos los procedimientos conocidos *se reducen al empleo de oxidantes que*

transforman el azufre en ácido sulfúrico, y al fósforo en ácido fosfórico.

Para la determinación del azufre se opera del modo siguiente. En un tubo de combustión se introduce primero, en una extensión de 0^m,08 próximamente, una mezcla de ocho partes de clorato y una de carbonato potásico; después otra íntima de las sustancias precedentes y un peso conocido del cuerpo orgánico; y por último otros 0^m,08 de la mezcla primera. Es conveniente interponer pedazos de vidrio molido entre los citados cuerpos, para dividir la masa, y facilitar la acción de los gases.

Se calientan primero las partes del tubo que contienen el clorato y carbonato potásicos, y enseguida las en que está la sustancia orgánica. La corriente de oxígeno acaba por oxidar todo el azufre, y realiza su transformación completa en ácido sulfúrico.

Se disuelve la masa, después de fría, en agua acidulada con ácido nítrico, y se precipita por el cloruro de bario produciéndose sulfato de bario, que contiene todo el azufre de la sustancia orgánica, de cuyo peso se deduce la cantidad de dicho cuerpo por una proporción muy sencilla. Cuando la sustancia es volátil se procede con mayores cuidados introduciéndola en una esferita hueca de vidrio.

BUNSEN aconseja descomponer la sustancia sulfurada mediante el óxido mercúrico y el carbonato sódico. Después de terminada la descomposición, que dura unos 15 minutos, se disuelve la masa en el agua, se precipita por el sulfuro de sódio algo de cloruro mercúrico, que se forma, y el líquido después por el cloruro de bario.

Según CLOEZ y BUIGNET el permanganato de potasio es muy conveniente para valorar el azufre de las sustancias orgánicas, cuando estas son solubles. Una cantidad, pesada de antemano, de los cuerpos orgánicos, se calienta en un matracito con una solución concentrada de dicha sal, hasta que todo el carbono y el azufre hayan sido oxidados y transformados en anhídrido carbónico y ácido sulfúrico, y del líquido que resulta se precipita este último mediante el cloruro de bario.

Según VEINDENBUSCH es muy fácil la valoración del azufre de las sustancias albuminoideas, calentándolas en baño de arena con nitrato de bario y ácido nítrico. La masa fundida, enfriada, se somete en el mismo crisol á la acción del ácido acético, que disuelve el carbonato de bario formado, dejando como residuo el sulfato, cuyo peso es fácil de determinar.

Cuando es poca la cantidad del azufre contenido en la sustancia orgánica, se calienta esta en una cápsula de plata con hidrato potásico, agregando un poco de nitro. La oxidación del metalóide es completa, y el ácido sulfúrico formado se precipita por el cloruro de bario.

BRÜGELMANN ha propuesto determinar cuantitativamente el azufre, fósforo, y los halógenos, haciendo pasar los productos de la combustión efectuada en un tubo de vidrio, á través de una capa enrojecida de cal granulada, que se encuentra en la parte anterior de aquel. Se disuelve la cal en ácido nítrico diluido y se precipitan los halógenos con el nitrato de plata; el ácido sulfúrico con el cloruro de bario; y el ácido fosfórico (después de haber eliminado el exceso de plata con ácido clorhídrico), mediante la solución de acetato de urano. De un modo análogo se puede determinar el arsénico.

Por el procedimiento de KLASON para determinar el azufre se oxida la sustancia en una corriente de oxígeno conteniendo vapores nitrosos, haciendo pasar los productos de la combustión por una espiral de platino.

El fósforo se puede valorar, como el azufre, calentando la sustancia pesada con una mezcla de nitro y carbonato, ó bien por el procedimiento de CARTUS, calentándola con ácido nítrico en un tubo cerrado.

Y por último: á veces se puede hacer también la valoración del fósforo por vía húmeda, oxidando la sustancia con permanganato potásico, ó bien con dicromato y ácido clorhídrico. (Messinger).

Síntesis orgánica.

La síntesis química tiene por objeto la producción en nuestros

laboratorios de compuestos más ó menos complejos, inorgánicos ú orgánicos, mediante la unión de sus elementos (síntesis total) ó de otros cuerpos también compuestos pero más sencillos (síntesis parcial)

Durante largo tiempo el método analítico ha sido el único empleado en Química orgánica, y salvo algunas substancias próximas á las minerales, la síntesis de los cuerpos orgánicos se consideraba como imposible.

CARLOS FEDERICO GERHARDT escribía hace 42 años lo siguiente:

El Químico hace todo lo contrario que la naturaleza viviente: quema, destruye, opera por análisis. La fuerza vital opera por síntesis, reconstruye el edificio destruido por las fuerzas químicas.

En la actualidad no puede decirse esto de la Química. La síntesis, gracias á los trabajos de un gran número de sabios, se realiza en la Química orgánica lo mismo que en la Mineral.

Con los elementos y cuerpos compuestos se puede preparar en nuestros laboratorios, no sólo gran número de substancias orgánicas naturales, sino también otras que no son producidas ni por las plantas ni por los animales.

La síntesis reuniendo los diferentes elementos encontrados por la análisis para producir el compuesto de que formaban parte, se ha considerado, y lo es en efecto, como la prueba más concluyente de exactitud de los trabajos analíticos

Considerada sólo desde este punto de vista tiene gran importancia; pero actualmente después de los trabajos de GRAEBE y LIEBERMANN acerca de los quinones y sus derivados; los de BAEYER respecto de los cuerpos de la serie indigótica; los de LADENBURG, CHAPMAN y SMITH, RAMSAY, KÖNIGS, MONARI, CIAMICIAN y otros ilustres Químicos, acerca de los cuerpos llamados alcalóides; los de FISCHER y KILIANI respecto á los azúcares; los de WALLACE sobre los terpenos; los de SCHUTZENBERGER, GRIMAUX y otros sabios respecto á las substancias coloidales; y por fin, después de los profundos trabajos del eminente Químico francés EUGENIO BERTHELOT, la síntesis ha adquirido una importancia científica é industrial tan extraordinaria, que sus cono-

cimientos son la base hoy de la riqueza y bienestar de muchos pueblos.

Daremos á conocer los procedimientos generales de *síntesis orgánica* al estudiar en la parte descriptiva (1) las funciones más importantes en que se han agrupado para su estudio los compuestos del carbono.

(1) **LOS COMPUESTOS DEL CARBONO**, por E. PIÑERÚA (En preparación),

VII

Atomismo químico moderno é hipótesis cinética atómico-molecular (1).—El **Atomismo químico** es una hipótesis acerca de la constitución de la materia, que sirve para la representación abreviada, simbólica, de los cuerpos; para explicar las transformaciones que estos experimentan; y, por último, para la interpretación de las leyes á que dichas transformaciones están sometidas.—Asociada esta hipótesis con la denominada cinética, atómico-molecular, constituyen entrambas un sistema de explicación de los fenómenos químicos aceptado en la actualidad universalmente por todos los que se dedican á esta clase de estudios.—Se admiten los átomos, las moléculas, las fuerzas y el movimiento (véase pág. 258).—Y ninguno que esté en su juicio confundirá estas ideas modernas con el sistema adinámico de LEUCIPO y DEMÓCRITO. *Las pequeñas masas denominadas átomos eran, para*

(1) Esta hipótesis atómica ha sido introducida en la ciencia por DALTON en 1808, para explicar el mecanismo de las combinaciones químicas con sujeción á las leyes de las proporciones definidas y múltiples de que nos ocuparemos más adelante.

Se modificó posteriormente por BERZELIUS, para ponerla de acuerdo con las leyes de los volúmenes de GAY-LUSSAC.

Experimentó una nueva reforma á raíz del descubrimiento de la ley de los calóricos específicos de DULONG y PETIT, y la del isomorfismo de MITSCHERLICH.

A consecuencia de las objeciones hechas por los Químicos á la noción de los átomos dobles, emitida por BERZELIUS, se abandonó el atomismo por los años de 1843 á 44.

Después el Químico CARLOS FEDERICO GERHARDT volvió á adoptar el atomismo, y modificó las fórmulas empleadas por entonces basadas en los llamados *equivalentes*.

los filósofos griegos, indivisibles, eternas, y los verdaderos elementos reales de todas las substancias corpóreas. Actualmente no se hacen estas afirmaciones. La cuestión de si la materia es ó no divisible infinitamente no preocupa á los Químicos: es un problema inmenso de la *Filosofía* de cuya solución estamos muy distantes.

Lo que se admite es, que si bien en concepto exclusivamente matemático los cuerpos pueden ser divididos y subdivididos tanto como se quiera, la división en todo proceso físico-químico tiene un límite. Pero nada sabemos, y, por tanto, nada afirmamos, respecto de si podríamos llegar ó no á partículas absolutamente incapaces de ulteriores subdivisiones, haciendo uso de procedimientos diferentes de los que actualmente empleamos (1).

Pero sea de esto lo que quiera, lo cierto es que cuando sometemos al análisis una porción, por pequeña que sea, de un com-

Las ideas emitidas por GERHARDT no fueron aceptadas por la inmensa mayoría de los Químicos de su tiempo, porque la reducción de los pesos atómicos de todos los metales á la mitad de sus equivalentes, como proponía dicho sabio, dando á todos los protóxidos la fórmula R^2O al compararlos con el agua, estaba en oposición con la ley de DULONG y PETIT, y con las consecuencias de las clásicas investigaciones de REGNAULT en 1849. Admitiendo los números que este Físico proponía, la reducción sólo debía hacerse con los metales alcalinos y la plata, cuyas conclusiones fueron definitivamente aceptadas por todos.

La idea emitida por CANNIZZARO (*Sunto di un Corso de Filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova - Pisa. — 1858*) acerca de la existencia de los metales divalentes, tomando por fundamento los radicales análogos de naturaleza orgánica, dió por resultado el establecimiento de la fórmula RO para algunos óxidos.

Posteriormente ODLING introdujo en la ciencia la noción de los metales trivalentes que combinándose con tres átomos de oxígeno formaban los sesquióxidos R_2O_3 .

Y por último: el desarrollo sucesivo de las ideas de la dinamicidad, atómicidad ó valencia y los nuevos procedimientos físicos para la determinación de los pesos moleculares y atómicos han dado por resultado el atomismo actual.

(1) Respecto á este asunto escribía ALBERTO EL MAGNO en el siglo XIII lo que exponemos á continuación: «*Omne enim corpus divisibile est, sed usque ad quasdam partículas minutas á natura determinatas, id est, usque ad minima secundum speciem.*», YSAGOGE *in lib. generatione et corruptione.*—Cap. IX *De mixtione*, pág. 9, t. XXI.—Op. omn.

Y SANTO TOMÁS DE AQUINO se expresa del modo siguiente:

.....“*Corpus naturale dicitur quod consideratur secundum aliquam determinatam speciem et virtutem; et hoc non potest dividi in infinitum, quia qualibet species determinatam quantitatem requirit.*”

puesto químico, la encontramos siempre constituida de los mismos elementos y en las mismas relaciones ponderales. Y es, por tanto, lícito afirmar, que al verificarse la combinación de los cuerpos simples, la materia de que se hallan formados se ha dividido en cada uno de ellos hasta un cierto límite fijo é invariable, que corresponde á las relaciones inmutables en que hallamos constantemente los elementos al analizar un compuesto cualquiera.

Si representamos por P, P', P'', P''', las cantidades estequiométricas de diversos elementos determinadas por la análisis química, y cuyos valores numéricos dependen de la unidad de peso que se escoja, su combinación es innegable que estará representada siempre por una expresión de la forma $m P + m' P' + m'' P'' + m''' P'''$.

Admitiendo ahora con DALTON que las combinaciones se realizan siempre entre átomos (considerados como porciones indivisibles químicamente de la materia de que están constituidos los cuerpos) las masas físicas de estos átomos resultarían representadas por las cantidades P, P', P'', P'''..... y su número por los coeficientes m, m', m'', m''' recibiendo los grupos que así resultan el nombre de moléculas.

He aquí las consideraciones primeras sobre que se ha elevado la hipótesis atómico-molecular.

Es cierto que las cantidades estequiométricas ó pesos equivalentes encontrados por el análisis de los diversos elementos de una combinación, no bastan por sí solos para determinar directamente los pesos atómicos y también lo es, que como base del sistema figura la hipótesis de AVOGADRO (1). Pero esta hipótesis es una deducción legítima, una interpretaci6n lógica, rigurosa, de la ley de los volúmenes de GAY-LUSSAC (2) comprobada por la experiencia. Y se halla además fundada en la ex-

(1) *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps etc.* A. Avogadro. = Journal de Physique par A. Delametherie, t. 23 — Juillet, 1811, p. 58-76.

(2) Según la ley de Gay-Lussac, las densidades de los diferentes gases son, en idénticas condiciones de presión y de temperatura, ó bien proporcionales á los pesos que se combinan, ó bien sus múltiplos más sencillos.—Si dos gases reaccionan quími-

plicación teórica actual de la presión de los gases con arreglo á la teoría cinética propuesta por CLAUSIUS (1), y apoyada por ciertas observaciones de carácter general expuestas y demostradas, primero por J. CLERK MAXWELL (2), y posteriormente por LUDWIG BOLTZDANN (3) y OSCAR MEYER (4) relativas al estado final de movimiento que debe existir—después de un largo espacio de tiempo—en un gas formado de numerosas moléculas, cuando este cuerpo sustraído á la acción de fuerzas exteriores se halla abandonado á sí mismo. Resultando que, á igualdad de presión y temperatura, el número de moléculas contenidas en volúmenes iguales de gases diferentes debe ser considerado—según el cálculo de las probabilidades—como igual en todos ellos. Y fundándonos en este principio, nada más fácil que determinar el peso relativo de las llamadas moléculas de los cuerpos gaseosos, á las cuales debemos considerar como masas que en idénticas condiciones físicas poseen igual fuerza viva debida á un movimiento rectilíneo, correspondiéndoles un acrecimiento igual de energía cinética por una misma elevación de temperatura.

Y habiéndose comprobado modernamente, que las sustancias sólidas en solución diluida se comportan como gases en todo lo que se refiere á su estado molecular, y que contienen bajo el mismo volumen igual número de moléculas, cuando presentan la misma presión osmósica, el mismo punto de congelación, é idéntica presión de vapor, esta generalización sorprendente nos ha proporcionado las bases para fijar las magnitudes moleculares de todos los cuerpos, cualquiera que sea su estado físico; y determinadas estas por los procedimientos químicos ordinarios, y por los físicos que se infieren de las anteriores consideracio-

amente entre sí, los volúmenes de combinación ó descomposición son iguales, ó están en una relación muy simple; y si el producto del cambio es gaseoso, hay siempre una, relación sencilla entre su volumen y el que tenían los cuerpos antes de combinarse ó descomponerse, siendo también gaseosos.—Memoires de la Societé d'Arcueil, t. II

(1) Véase *Naturaleza del calor*.—Zürich, 1857.

(2) *Phylos. Magazin* (4) 1860.—19-22.

(3) Wien: Akad, Sitz. Ber. —1868.

(4) *Kinetis. Theor. der Gas.*

nes, tales, por ejemplo, como el de la comparación de densidades, el cryoscópico de RAOULT, el ebuliométrico de BECKMANN y SAKURAI, el electrolítico de KOHLRAUSCH, el capilarimétrico de RAMSAY, etc., si los resultados han sido concordantes en cada caso, empleando todos estos medios, nada más fácil que averiguar mediante el análisis químico los pesos relativos de los átomos correspondientes á los mismos cuerpos, cuyas magnitudes atómicas se comprueban después por los métodos directos.

Las moléculas referidas ó la unidad gramo se definen actualmente, diciendo que son cantidades en peso de los cuerpos (tanto simples como compuestos) capaces de entrar en reacción con otras de las diferentes substancias, que al estado gaseoso ó de vapor ocupan el mismo volumen que dos gramos de hidrógeno, en condiciones físicas idénticas.

Se llaman también *constantes de reacción*, cuyo nombre es más aceptable que el de moléculas.

Y se dá el nombre de *átomos*, á la más pequeña cantidad de los elementos que forma parte de las moléculas de los cuerpos simples y compuestos.

En su consecuencia la porción mínima de cada cuerpo simple capaz de entrar en combinación, no solo con ella misma, sino también con las de otros elementos para constituir una molécula de los respectivos cuerpos simples ó compuestos, es precisamente el átomo químico. Y se han denominado recientemente constantes de combinación y pesos elementales.

Si, por ejemplo, las combinaciones del oxígeno nos muestran como mínimum 15'96 partes en peso de este cuerpo por cada molécula, y nunca una cantidad más pequeña; decimos que el átomo de oxígeno no puede exceder de 15'96 unidades ponderales.

Los números obtenidos se comprueban después por los métodos directos, pudiendo definirse los átomos de muy distintos modos, según el procedimiento á que hagamos referencia.

Así que pueden considerarse, como masas de los diferentes cuerpos elementales, que al estado sólido tienen necesidad de idéntica

cantidad de calor, es decir, de una fuerza viva igual para que experimenten la misma elevación de temperatura, entre ciertos intervalos termométricos. (Ley de los calóricos específicos).

O también, como cantidades de los cuerpos simples capaces de sustituir en una combinación á un átomo de otro elemento isomorfo, sin que la forma cristalina del compuesto sea alterada, hallándose en relaciones íntimas, invariables y específicas con los valores de los ángulos de los cristales (1) (Ley del isomorfismo).

Y por último: como porciones de los elementos dotadas de cierta potencia dinámica específica, y aptas para constituir moléculas más ó menos estables en determinadas condiciones físicas de presión y de temperatura. (Dinamicidad ó valencia).

De donde resulta, que las masas físico-químicas (átomos y moléculas) á que hacemos referencia se hallan perfectamente caracterizadas.

Y si admitimos ahora que estas masas tienen existencia individual en los cuerpos, es decir, que existen actualmente en ellos; que están dotadas de ciertos movimientos particulares, según su estado físico; que la afinidad química, cualquiera que sea su naturaleza, es la fuerza que une y mantiene unidos á cierta distancia los átomos similares ó diferentes que constituyen las moléculas de los cuerpos simples y compuestos, que esta fuerza está concentrada sobre ciertos puntos de las masas atómicas, y orientada según ciertas líneas de fuerza, como por ejemplo, los cuatro vértices de un tetraedro regular en los átomos de carbono, tendremos el esquicio ó bosquejo de todo el ATOMISMO QUÍMICO MODERNO.

Este sistema tiene como fundamento el hecho de las proporciones contantes en que las sustancias simples se unen; pero el Químico que al hablar de los átomos, como existentes actualmente en los cuerpos, y dibujar su agrupamiento en el encerado de la clase, vea otra cosa más que un modo subjetivo y puramente humano de representar las diversas sustancias, sin que

(1) Alfred E. Tutto. — *Connection between the Atomic Weight of contained Metals and the Magnitude of the Angles of Crystals of Isomorphous Series.*—Journal of the Chemical Society núm. CCCLXIV pág. 337; Marzo 1893. — Londres.

jamás pueda demostrarse si corresponde realmente ó no á lo que son en sí mismas las cosas, es un creyente visionario.

La ficción de los átomos presta y ha prestado siempre importantes servicios, porque ligados con estas ideas los principales hechos de la Química, se pueden reducir á fórmulas sencillísimas y perfectamente adecuadas con las cuales es fácil obtener una sipnósis clara de todos los fenómenos; pero si quisiéramos hacer pasar este sistema por verdad filosófica acerca de la constitución material de substancias corpóreas, nos veríamos embarazados por dificultades que no podríamos vencer, y nos conduciría seguramente á consecuencias contradictorias é irreconciliables.

En una palabra: *el átomo químico es una ficción de consecuencias importantes y provechosas, pero su utilidad no basta para demostrar la verdad de la teoría.*

Esto no obstante, mediante el empleo de esta hipótesis se ha llegado á conclusiones interesantes.

Los átomos, según LOTARIO MEYER, debemos considerarlos como *porciones de materia ó masas individualmente aisladas, poseyendo pesos definidos invariables.* Así decimos, que la masa de oxígeno combinada con otra de carbono en el gas carbónico, es exactamente el doble de la que se une con la misma masa de carbono en el óxido carbónico. Y estas masas son invariables, lo mismo en sentido absoluto que relativo. La que corresponde al átomo de sodio es siempre la misma, á juzgar por el periodo de vibraciones, en el *Sol*, *Sirio* ó *Aldebaran*, que sobre la *Tierra*.

En cuanto al conocimiento de la forma de los átomos, ningún dato existe, dice GAUDIN, que nos ayude á descubrirla: porque querer relacionarla con la cristalización de los cuerpos, es completamente quimérico, puesto que la molécula cristalizable de los elementos es poliatómica. Lo probable es que los átomos químicos resulten todos de un agrupamiento de partículas de eter con *forma esferoidal*, pudiendo estas adquirir bajo ciertas influencias un movimiento giratorio *destrorsum* ó *sinistrorsum* dando lugar á ciertos polos electromagnéticos que influyen en la valencia (1).

(1) *L'Architecture du Monde des Atomes* p. 32—1873.—París.

SIR W. THOMSON (LORD KELVIN) considera los átomos como sistemas pequeños de partículas materiales, animadas de movimientos rotatorios alrededor de una curva sin fin como eje; y después de los trabajos de HELMHOLTZ, que ha aceptado y desenvuelto esta idea, se dice que tales sistemas poseen la propiedad particular de que su masa no puede ser afectada por influencia alguna externa (1).

Respecto á su magnitud, MARCO-ANTONIO GAUDIN ha calculado que uno solo de los pequeños cristales octaédricos, brillantes, que se forman cuando se mezclan dos soluciones saturadas, una de sulfato de aluminio y otra de sulfato potásico, y se agitan fuertemente con una varilla, puede darnos cien mil millares de millones de átomos por segundo, DURANTE CIEN MIL AÑOS!! (2).

El mismo autor asegura, que la distancia máxima de los átomos químicos entre sí es la centésima parte de una millonésima de milímetro; y que en un cubo de 0^m,002 de lado el número de los átomos está representado por el cubo de veinte millones, ó lo que es lo mismo, POR LA CIFRA OCHO CON VEINTIUN CEROS!!

8.000.000.000.000.000.000.000 (3).

Las moléculas debemos imaginarlas, según REMSEN, como agrupaciones de átomos, ó masas perfectamente definidas susceptibles de excindirse bajo ciertas influencias químicas. Su magnitud es también muy pequeña: en un cubo de agua teniendo de lado una milésima de milímetro hay 225.000 MILLONES DE MOLÉCULAS!! (DUPRÉ).

CLERK MAXWELL y CLAUDIUS basándose en el estudio de la viscosidad ó fluidez imperfecta de los gases, en su difusión, y en la conductibilidad para el calor, han llegado á conclusiones análogas (4).

(1) Véanse memorias *Vortex Atoms y Constitution of Mater.*—Proceedings of the Royal Society of Edimburgh, 1867 y 1889.

(2) Loc. cit.—p. 11.

(3) Loc. cit.—pág. 9.

(4) Clerk Maxwell.—*Les molécules des corps.*—Revue Scientifique, 18 Octubre de 1873.

STONE Y W. THOMSON han llegado también á conclusiones idénticas, sin tener conocimiento de sus respectivos trabajos acerca de la magnitud molecular. Este último Físico inglés apoyándose en cuatro modos de razonamiento, que están fundados respectivamente sobre la teoría ondulatoria de la luz, sobre los fenómenos de la electricidad de contacto, sobre la atracción capilar y la teoría cinética de los gases, ha inferido que el diámetro de las moléculas materiales en las condiciones ordinarias, debe ser próximo á $\frac{1}{10.000.000}$ de centímetro, ó estar comprendido entre

$$\frac{1}{10.000.000} \text{ y } \frac{1}{100.000.000} \quad (1)$$

LOSCHMIDT de Viena partiendo de que el volúmen de un gas es al volúmen combinado de todas sus moléculas, como el trayecto medio de una de ellas es á la octava parte del diámetro de la misma; y suponiendo que el volúmen de las substancias gaseosas reducidas al estado líquido no es mucho mayor que el volúmen real de sus moléculas, ha llegado á conclusiones muy próximas á las de W. THOMSON sin tener conocimiento de sus trabajos (2).

Según LOTARIO MEYER bajo presión de una atmósfera y á la temperatura media de 20°, un milímetro cúbico de un gas cualquiera, obedeciendo á la ley de AVOGADRO, encierra 21 trillones de moléculas. Pero como en las mismas condiciones 1 centímetro cúbico de hidrógeno pesa 0^{gr},08935, el peso ó la masa física de una molécula de hidrógeno será,

$$H_2 = \frac{0^{\circ}08935}{21,10^{18}}$$

ó lo que es lo mismo, que el peso de un cuatrillón de moléculas de hidrógeno será próximamente 4 miligramos.

Si admitimos, por tanto, que una molécula de este género sea la molécula de la ley de AVOGADRO, y que está formada de

(1) Sir W. Thomson.—*On the Size of Atoms*.—Conferencia de la Institución Real de Londres del 3 de Febrero de 1883. (Proce. of the Roy. Inst. i. x. p. 135) y *Conferences Scientifiques de W. Thomson* traduites par. P. Lugol, pág. 97—1763 París.

(2) *Sitzungsberichte* de la Academia de Viena, 12 de Octubre de 1865, pág. 395

dos átomos, será preciso concluir que un cuatrillón de átomos de hidrógeno posee una masa absoluta de dos miligramos. De donde el peso absoluto de un cuatrillón de átomos de cloro será $70^{\text{mg}},74$, la de un cuatrillón de átomos de oxígeno, $31^{\text{mg}},92$, y la de un número igual de átomos de nitrógeno $28^{\text{mg}},02$.—O de otro modo, el número que expresa la masa molecular relativa de un elemento, representa también la masa absoluta de un cuatrillón de átomos de este mismo cuerpo.

Respecto á los movimientos moleculares de los cuerpos sólidos (hipótesis cinética), no se admiten más que los de oscilación alrededor de una posición media, si bien los átomos intermoleculares pueden tener otros muy diferentes.

ARMANDO GAUTIER dice que en el estado sólido las partículas de los cuerpos están unidas entre sí de una manera casi invariable, unión que resulta evidenciada por el hecho de la cristalización ó de la conservación de la forma geométrica.

Esta cristalización, ó esta conservación de la forma, significa que cada molécula está en sus movimientos y en su orientación, bajo la influencia directa de los movimientos y orientación de las moléculas próximas (1).

Esto no obstante, en los sólidos sometidos á presiones enérgicas se han observado fenómenos de difusión perfectamente caracterizados, si bien su trayectoria es mucho más pequeña que en los líquidos y en los gases. El movimiento difusivo atómico molecular de los sólidos se ha comprobado brillantemente por WALTHÈRE SPRING estableciendo la continuidad de las propiedades en los tres estados (2).

Para los líquidos se ha generalizado la teoría cinética de los gases, propuesta primero por DANIEL BERNOULLI, y después estudiada por LESAGE DE GÉNOVA, HERAPATH, JOULE, KRÖNIG, y últimamente por CLAUDIUS, CLERK MAXWELL, LUDWIG, BOLTZMANN, W. THONSON, LOSCHMIDT y VAN DER WAALS. Se

(1) ARMAND GAUTIER.—Cours de Chimie, t. I, pág. 12.—1887, París.

(2) Véase *Sur l'évolution de certaines propriétés dans les trois états principaux de la matière* por W. Spring.—Liege.

admite actualmente, que las moléculas gaseosas están animadas de un movimiento rectilíneo muy rápido en todas direcciones, y que la presión ejercida por los gases contra las paredes de los vasos que los contienen, resulta del choque molecular al encontrarlas en un punto cualquiera de su trayectoria. Y se comprende que siendo el número de moléculas de estos cuerpos muy considerable, y moviéndose en todas direcciones, chocarán también entre sí produciéndose frecuentes colisiones que disminuirán su velocidad.

El profesor CLAUSIUS DE BONN, que ha sido el primero que nos ha dado ideas precisas acerca del movimiento molecular de los gases, ha llamado al intervalo entre choque y choque *trayecto medio ó camino libre*, y CLERK MAXWELL ha calculado basándose en experiencias muy variadas, la siguiente tabla en que constan las velocidades, el trayecto medio, las colisiones, el diámetro y el peso absoluto de las moléculas del hidrógeno, oxígeno, óxido de carbono y gas carbónico.

Los resultados que se consignan los divide en tres categorías según el conocimiento más ó menos perfecto que podemos adquirir al realizar las experiencias que sirven de base á los cálculos. A la primera categoría pertenecen las masas relativas de las moléculas de los diversos gases y sus velocidades en metros por segundo. Estos datos provienen de experiencias sobre la presión y la comparación de las densidades, y son, por tanto, conocidos con un alto grado de precisión.

En la segunda categoría están las dimensiones relativas de las masas moleculares de los diferentes cuerpos gaseosos, la longitud de su trayecto medio, y el número de sus colisiones por segundo. Estas cantidades se han deducido mediante experiencias sobre las tres especies de difusión, material, de movimiento, y calorífica, desenvueltas por las moléculas.—Los valores consignados deben considerarse como groseras aproximaciones en tanto que los métodos de experimentación no se perfeccionen más.

Y por último: en la tercera categoría están los datos que no son, ni precisos, como los de la primera, ni siquiera aproxima-

dos como los de la segunda, sino que deben considerarse, á lo menos hasta el presente, como probables. Estos son, la masa absoluta de una molécula, su diámetro, y el número de ellas contenido en un centímetro cúbico (1).

TABLA DE DATOS MOLECULARES

	<u>H.</u>	<u>O.</u>	<u>CO.</u>	<u>CO₂</u>
1. ^a Categoría.	Masas moleculares siendo la del H=2..			
	2	32	28	44
2. ^a Categoría.	Velocidad media por segundo (metros). . .			
	1.859	465	497	396
3. ^a Categoría.	Trayecto medio (uni- dad=1 metro dividi- do por la décima potencia de 10). . . .			
	965	560	482	379
3. ^a Categoría.	Colisiones porsegundo (millones).			
	17.750	7.646	9.489	9.720
3. ^a Categoría.	Diámetro (unidad=1 metro dividido por 10 ¹⁰).			
	5,8	7,6	8,3	9,3
3. ^a Categoría.	Peso absoluto (unidad 1 gramo dividido por 10 ²⁵).			
	46	736	644	1.012

Cualquiera que sea el valor que se conceda por los Físicos y Químicos á estos números, no debemos echar en olvido que la existencia de los átomos y moléculas es una concepción ideal; y, por tanto, que todos estos cálculos tienen una base imaginaria.

Pero no hemos de negar por eso, que las generalizaciones de la teoría cinética son importantes; pues es innegable que las propiedades características de las substancias gaseosas parecen resultar necesariamente de esta hipótesis fundamental.

Según esta teoría, la presión ejercida exteriormente por un gas es debida simplemente al choque de sus moléculas contra las paredes de los vasos que le contienen; de suerte que si m es

(1) J. Clerk Maxwell.—*Conferencias públicas en el Congreso de Bradford.*—*Revue Scientifique.*—1873, núm. 16.

la masa de una molécula y v su velocidad, $\frac{1}{2}mv^2$ representará su energía cinética y $\sum \frac{1}{2}mv^2$ la energía cinética de las masas de la unidad de volumen, valor que se convierte en $n \cdot \frac{1}{2}mv^2$ en el caso que n moléculas semejantes, teniendo una velocidad media v , estén contenidas en la unidad de volumen. Para un segundo gas la energía cinética de la unidad de volumen tendrá también por expresión $n' \cdot \frac{1}{2}m'v'^2$. Pero como la presión exterior ejercida por el gas es debida á su energía cinética, esta debe ser la misma para volúmenes iguales de dos gases cualesquiera, á la misma presión. Se tiene, por tanto, $n \cdot mv^2 = n' \cdot m'v'^2$.

Y como, por otra parte, si estos dos gases están á la misma temperatura habrá de ser $mv^2 = m'v'^2$, resulta $n = n'$: es decir, que *el número de moléculas en la unidad de volumen es el mismo para los dos gases.* (Ley de AVOGADRO).

Además, puesto que $mv^2 = m'v'^2$, tendremos

$$v^2 : v'^2 :: m' : m$$

ó lo que es lo mismo, *que la velocidad del movimiento de translación de un gas es inversamente proporcional á la raiz cuadrada de su masa molecular: esto es, su densidad.* (Ley de GRAHAM acerca de la difusión).

Como las moléculas se mueven en todas direcciones, podemos reducir el movimiento á un sistema de tres ejes perpendiculares, de suerte que la presión en una cualquiera de las direcciones esté representada por $p = \frac{1}{3}mnv^2$. Nosotros no conocemos los valores m de las masas moleculares, y n número de las moléculas contenidas en la unidad del volumen, pero sí su producto mn , que no es otra cosa que la densidad de los gases ó vapores. Representando, por tanto, este producto por d , tendremos $p = \frac{1}{3}dv^2$. La densidad de un gas varía, pues, en razón

directa de su presión (Ley de BOYLE ó MARIOTTE) y como el volumen está en razón inversa de su densidad, ($V = \frac{1}{d}$) la ley puede enunciarse también diciendo, *que el volumen de un gas varía en razón inversa de la presión que soporta*. Y siendo $d = mn$ y $d' = m'n'$ y habiéndose demostrado que $n = n'$ en igualdad de presión y temperatura, tendremos

$$m : m' :: d. d'$$

ó lo que es lo mismo, *que las masas moleculares de dos gases son directamente proporcionales á las densidades* (Ley de GAY-LUSSAC).

Si la temperatura es constante, la velocidad media lo es también, así como pv que es igual á $\frac{1}{3}v^2$; y como pv (la presión por el volúmen ó energía mecánica) es proporcional á la temperatura absoluta, v debe serlo también. Luego los volúmenes de todos los gases son proporcionales á la temperatura absoluta; y, por tanto se dilatan y contraen igualmente bajo influencia del calor (Ley de CHARLES). Y por último: la ecuación $v^2 = 3 \frac{p}{d}$ nos permite calcular la velocidad media v de traslación de las moléculas de un gas cualquiera.

CLAUSIUS ha encontrado mediante esta fórmula, que para el hidrógeno corresponden 1844 metros por segundo; para el oxígeno 461; y para el nitrógeno 492. Debemos llamar la atención de los lectores hacia la concordancia entre los valores obtenidos por este Físico y los hallados por CLERK MAXWELL.=(Véase TABLA DE DATOS MOLECULARES.)

La aplicación de esta misma hipótesis á los líquidos ha conducido también á resultados importantes.

J. H. VAN'T HOFF supone una solución contenida en un recipiente cerrado, de materia semipermeable, sumergido en agua pura (1). Gracias á la fuerza atractiva de las moléculas del cuerpo disuelto, el agua entra en el vaso dando lugar á un aumento

(1) El recipiente de materia semipermeable deja sólo paso al través de sus paredes á las moléculas del agua, y no á las del cuerpo disuelto.—Véanse *Osmotische Untersuchungen* por PFEFFER.—Leipzig. 1877.

de presión hasta que esta es en el interior del aparato de magnitud suficiente para contrabalancear aquella energía. Cuando el equilibrio se establece, la presión es igual á la fuerza osmósica, y puede ser tomada como medida de ésta (1).

Colocando un émbolo en el interior del recipiente poroso se comprende que podrá hacerse variar la presión, de manera que el agua penetre ó salga de él á voluntad, hallándonos, por tanto, en el caso de un ciclo reversible de CARNOT, al cual puede aplicarse el segundo principio de la termodinámica.

Así dispuesto el aparato, cuando se produzca una depresión el agua entrará en el vaso; y por el contrario, saldrá de él cuando se aumente; de suerte que podrá reducirse el líquido á su estado primitivo cuando lo deseemos, resultando igual á cero la suma de los trabajos positivos y negativos.

VAN'T HOFF ha demostrado experimentalmente que en las soluciones isotónicas (2) la presión es directamente proporcional al grado de concentración. Pero como este es también proporcional á la densidad, resulta lo mismo que si dijésemos que la presión osmósica de un líquido es directamente proporcional á su densidad (Ley de BOYLE aplicado á los líquidos).

Además, si consideramos la penetración del agua y el aumento de presión como proporcional al número de moléculas que llegan en un tiempo dado á ponerse en contacto con las paredes del vaso poroso, la concepción es análoga á la que considera la ley de BOYLE como el resultado del peso molecular en el caso de los gases. Y esta es precisamente la conclusión á que ha llegado DUHEM, aplicando la ley del potencial termodinámico á las relaciones osmósicas.

La exactitud de otra conclusión deducida de una manera teórica, á saber, la proporcionalidad de la presión osmósica con la temperatura absoluta, ha sido también comprobada experi-

(1) La presión que se produce en el aparato apreciada mediante un manómetro de aire libre puesto en comunicación con el vaso, *ha servido para medir la afinidad de ciertas substancias con el agua.*—*Etudes de Dinámique Chimique* par J.-H. Van'T Hoff, p. 180.—Amsterdam.

(2) Se llaman soluciones *isotónicas* las que presentan la misma presión osmósica.

mentalmente para un gran número de soluciones (Ley de GAY-LUSSAC).

Y por último: VAN'T HOFF ha demostrado, que para presiones osmósicas iguales, é idénticas temperaturas, los volúmenes también iguales de soluciones diferentes encierran el mismo número de moléculas (Ley de AVOGADRO aplicada á los líquidos).

Suponiendo las leyes de BOYLE y de GAY-LUSSAC aplicables al vapor de agua, se ha comprobado que dos soluciones que presentan la misma presión osmósica tienen próximamente presiones de vapor iguales.

Y así se demuestra la exactitud de la ley de VAN'T HOFF, según la cual dos disoluciones tienen el mismo punto de congelación á la presión que ellas son isotónicas.

Este principio ha conducido rápidamente á la ley de RAOULT, estableciéndose la correlación entre las masas moleculares, el descenso del punto de solidificación, y las variaciones de la presión del vapor. La importancia de la ley de RAOULT para determinar las masas moleculares y atómicas es innegable, sobre todo cuando se trata de substancias orgánicas fijas.

En resumen: *según el sistema dinámico-cinético, atómico y molecular, admitido actualmente en Química, todos los cuerpos están constituidos materialmente de partículas de magnitud finita, pero muy pequeña, denominadas ÁTOMOS, los que se hallan dotados de movimientos y mantenidos á cierta distancia unos de otros por la acción de una fuerza que recibe el nombre de AFINIDAD. Esta fuerza suponemos que está concentrada en ciertos puntos de las masas atómicas y orientada según ciertas direcciones (líneas de fuerza), como por ejemplo los cuatro vértices de un tetraedro en los átomos del carbono.*

Todo cuerpo indescomponible, ó elemento químico, está formado de cierto número de átomos de la misma naturaleza, forma y masa, agrupados constituyendo las llamadas moléculas simples, en cierto estado cinético.

Si se unen entre sí varios elementos, los átomos de estos se agrupan de tal manera, que un número determinado (pequeño en ge-

neral) de ellos, *origina cada una de las moléculas compuestas del cuerpo resultante, hallándose también dotadas de movimiento.*

Todas las moléculas de una combinación química contienen el mismo número de átomos elementales agrupados de idéntica manera. Y si estos mismos elementos pueden originar combinaciones distintas, las moléculas difieren por el número de los átomos que las forman, ó á lo menos por su agrupación.

Los átomos son ponderables; la suma de sus pesos forma el peso de las moléculas; y la suma de los pesos moleculares constituye el de las masas físicas de los cuerpos.

Los caracteres químicos de los diferentes cuerpos, se consideran dependientes principalmente de las propiedades de los átomos, de su agrupación en las moléculas simples ó compuestas de aquellos, y del género de sus movimientos.

Las propiedades físicas se hallan relacionadas principalmente con la magnitud, la estructura, la naturaleza y el estado cinético interno de las moléculas de los cuerpos.

Tal es en su esencia el sistema dinámico-cinético, atómico y molecular, admitido actualmente en la ciencia química.

Magnitud molecular.—La magnitud molecular es muy variable: *hay moléculas que constan de un solo átomo, como sucede con las de mercurio en vapor; y otras encierran 2, 3, 10, 100, 1.000 y hasta 2.000 átomos, como por ejemplo la hemoglobina que puede extraerse de la sangre.*

Determinación del peso de las moléculas de los cuerpos.—Se da el nombre de *peso molecular*, á lo que pesa la molécula de un cuerpo con relación á otra de otro cuerpo que se elige como término de comparación.

La molécula escogida como término de comparación es la del hidrógeno, cuyo peso se ha hecho igual á 2.

Los procedimientos para determinar el peso molecular, tanto de los cuerpos orgánicos como inorgánicos, se pueden dividir en dos grupos:

1.º—Los procedimientos físicos.

2.º—Los procedimientos químicos.

Los procedimientos físicos se subdividen en dos:

1.º— *Cuando se opera sobre cuerpos gaseosos ó reducidos al estado de vapor.*

2.º— *Cuando están disueltos, son líquidos, ó se hallan liquidados,*

Los procedimientos que sirven para obtener la magnitud molecular, cuando los cuerpos son gaseosos, ó están al estado de vapor, son tres:

1.º— *Determinando el peso de un volúmen gaseoso ó de vapor en condiciones físicas conocidas.*

2.º— *Determinando la velocidad del sonido en el gas ó vapor considerado.*

3.º— *Determinando la velocidad de salida de los gases á través de una pequeña abertura.*

Los procedimientos físicos más importantes que sirven para determinar la magnitud molecular de un cuerpo disuelto, están fundados en el estudio de los siguientes fenómenos.

1.º— *El retraso del punto de congelación de un líquido teniendo en disolución el cuerpo cuyo peso molecular se quiere determinar (Procedimiento crioscópico).*

2.º— *La disminución de la tensión del vapor de un líquido teniendo en solución un peso determinado del cuerpo sobre que se opera. (Procedimiento ebulliométrico).*

3.º— *La fuerza osmósica de un cuerpo teniendo en solución la sustancia sometida á exámen. (Procedimiento tonométrico ú osmósico).*

4.º— *La ascensión de los líquidos en los tubos capilares. (Procedimiento capilarimétrico).*

Todos los procedimientos indicados y algunos más pueden consultarse en la obra de Química teórica del DR. WALTHER NERNST, profesor de la Universidad de Göttingen (1), en el excelente *Manual práctico de Química Orgánica* de LASSAR-COHN (2), y en el de *Química Inorgánica* del DR. O. DAMMER (3).

(1) Theoretische Chemie von DR. WALTHER NERNST.—Stuttgart.—1893.

(2) A Laboratory Manual of organic Chemistry by Lassar-Cohn translated by Alexander Smith.—London.—1896.

(3) Handbuch der Anorganischen Chemie von DR. O. DAMMER.—I. Band II. Kapitel pág. 126.—Stuttgart.—1892.

El grupo de los procedimientos químicos es muy variado. Lo que se hace siempre es investigar la relación ponderal que se establece cuando se efectúa una reacción química entre el cuerpo que se considera y otro de peso molecular conocido.

Procedimiento para determinar los pesos moleculares de los cuerpos mediante la densidad de su vapor.—Este procedimiento es muy sencillo, y da resultados muy exactos. Se aplica sólo á las substancias que se transforman en gas ó vapor sin descomponerse.

Está fundado en la ley de AMADEO AVOGADRO, que dice: volúmenes iguales de diversos gases contienen á la misma temperatura y presión el mismo número de moléculas.

De modo que si P es el peso de un cierto volúmen de un gas, y n el número de moléculas, el peso de una molécula será $\frac{P}{n}$ y para el mismo volúmen de otro gas cuyo peso sea P' , en condiciones físicas idénticas, el peso de la molécula será $\frac{P'}{n}$

De donde la relación

$$\frac{\frac{P}{n}}{\frac{P'}{n}}$$

y efectuando la división tendremos $\frac{nP}{nP'}$ y dividiendo por n los dos términos, tendremos $\frac{P}{P'}$ que es la relación entre los pesos de los volúmenes gaseosos considerados.

Luego resulta, que la relación entre los pesos de las moléculas de dos gases es precisamente la que existe entre los pesos de los volúmenes iguales de estos mismos en idénticas condiciones de presión y de temperatura.

De modo que si tomamos por unidad un volúmen determinado de un gas en ciertas condiciones físicas, la relación entre el peso de este y un volúmen igual de otro gas en las mismas condiciones, representará exactamente la relación entre sus pesos moleculares.

Y como hallar relaciones ponderales entre volúmenes iguales de gases diferentes en condiciones físicas idénticas, considerando el

peso de uno de los cuerpos como unidad, no es otra cosa mas que determinar densidades, resulta que la relación entre los pesos de las moléculas de dos gases ó vapores cualesquiera es la misma que existe entre sus densidades.

En su consecuencia, si es P_{mx} el peso molecular desconocido de un gas y D su densidad, P_{mh} el peso molecular del hidrógeno y 0'06926 su densidad también referida al aire, tendremos

$$P_{mx} : P_{mh} :: D : 0'06926$$

Y como el peso molecular del hidrógeno es por convenio entre los químicos igual á 2, tendremos asimismo

$$P_{mx} : 2 :: D : 0'06926$$

De donde

$$P_{mx} = \frac{2 D}{0'06926}$$

Y como 2 : 0'06926 es igual á 28'87 tendremos que $P_{mx} = D \times 28'87$.

Resultando, por lo tanto, que para determinar el peso molecular de un cuerpo al estado gaseoso ó de vapor, basta multiplicar su densidad referida al aire (D) por 28'87. (Procedimiento densimétrico).

En efecto: siendo la densidad del vapor del ácido acético igual á 2,078 su peso molecular será

$$P_m = 2.078 \times 28'87 = 60$$

Y el de la naftalina, siendo la densidad de su vapor 4'43, será 128; el de la bencina, cuyo peso específico de su vapor es 2'701, será 78, etcétera.

Por lo que antecede se infiere que los pesos de las moléculas son relativos, no absolutos. Y que el peso molecular de un cuerpo es también la doble relación entre el peso de un volumen de este al estado gaseoso ó de vapor, y el de un volumen igual de hidrógeno en las mismas condiciones físicas de presión y de temperatura. Y decimos la doble relación, porque si refiriésemos los pesos moleculares á 1 gramo de hidrógeno, en vez de 1 litro, que ofrece la ventaja de obtener números enteros, resultaría que como un gramo de gas hidrógeno á 0° y 76^{cm} de presión ocupa un volumen de 11,^{lit.}32 bastaría determinar en iguales condiciones físicas el

peso de 11, ^{lit.}32 de los gases nitrógeno, oxígeno y cloro, por ejemplo, y tendríamos que sus pesos moleculares estarían representados por los números 14, 16 y 35,5, puesto que un volumen igual al del hidrógeno (11, ^{lit.}32) de cada uno de estos gases en condiciones físicas idénticas, pesa respectivamente 14, 16 y 35,5 gramos.

Pero si consultamos un libro cualquiera de Química, nos encontraremos con que los pesos moleculares de estos cuerpos son precisamente dobles. Esta anomalía es debida á un convenio entre los Químicos. Si consideramos la molécula del hidrógeno igual á 1, tendría que ser el peso del átomo igual á 0'5, puesto que la molécula consta de dos átomos. Pues bien: para evitar el empleo de esta fracción, y también para poder asignar la unidad como valor al peso atómico del hidrógeno, se ha duplicado el peso de su molécula, de suerte que para conservar la misma relación hay que duplicar también todos los pesos moleculares referidos al hidrógeno igual 1, ó lo que es lo mismo, considerar como unidad 2 gramos de hidrógeno. De modo, que el peso molecular en gramos de los gases y vapores deberá ocupar á 0° y 760^{mm}, un volumen de 22 litros y 64 centilitros.

Pero como las densidades de los gases y vapores se determinan con relación al aire y los pesos se refieren á la del hidrógeno, se transforma una en otra.

En efecto: el peso de un litro de aire á 0° y 760^{mm} es de 1,293^g; el peso de un litro de hidrógeno en las mismas condiciones físicas es de 0,0895^g, de donde resulta que el aire es 14,43 veces más pesado que el hidrógeno, y por consiguiente las densidades con relación al aire son 14'43 veces más pequeñas que las referidas al primer cuerpo. Debemos, pues, multiplicar aquellas por 14'43.

Y como hemos dicho que arbitrariamente se considera el peso de la molécula de hidrógeno igual á 2, para conservar la proporcionalidad hay que duplicar la cifra obtenida; ó lo que es lo mismo, multiplicar la densidad con relación al aire del gas ó vapor cuyo peso molecular se quiere determinar, por 2 veces 14'43=28'86, ó según Leduc por 28'87.

De modo, que siendo por ejemplo la densidad del amoniaco con relación al aire 0'589, el peso molecular P_m sera

$$P_m = 0'589 \times 28'87 = 17$$

ó próximamente 17 ($N = 14$ y $H_3 = 3$).

Los pesos moleculares obtenidos por este procedimiento son casi siempre idénticos á los determinados por los medios químicos. Si á veces hay anomalías, esto es debido á que las moléculas de los cuerpos á la temperatura en que se opera no son las unidades de reacción ó moléculas químicas, por causa de su disociación ó de su condensación.

Procedimientos para determinar las densidades de los gases y vapores.—Los procedimientos generalmente empleados para determinar la densidad de los gases y vapores se fundan en tres principios diversos.

1.º—Se puede determinar *el peso* del vapor contenido en un recipiente de capacidad conocida. (*Procedimiento ponderal de DUMAS*).

2.º—Midiendo el *volumen* ocupado por un peso conocido de la substancia transformada en vapor, en cuyo caso se puede leer directamente el volumen. (*Procedimientos de GAY-LUSSAC y de A. W. HOFFMANN*).

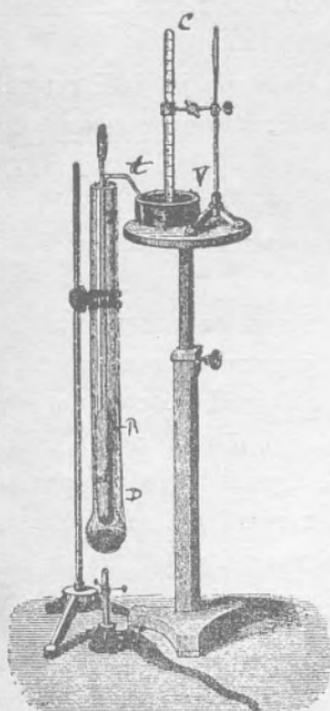
3.º—Se puede calcular el *volumen* del vapor de la substancia sobre que se opera por el del gas desalojado del aparato al efectuar la operación. (*Procedimiento de V. MEYER*).

Los tres primeros modos operatorios (*de DUMAS, GAY-LUSSAC y HOFFMANN*) cuya descripción puede leerse en los *Tratados de Física* se emplean hoy raras veces por los Químicos. Se prefiere el procedimiento de V. MEYER, que es muy sencillo y da resultados suficientemente exactos.

Procedimiento de V. Meyer.—(Por desalojamiento). Consiste este procedimiento en transformar en vapor en un espacio cerrado, un peso conocido de la substancia, y en medir después el volumen igual de aire que desaloja.

El aparato que se emplea (*Fig. 17*), consta de un tubo de vidrio T, de 60 centímetros de longitud, soldado á un recipiente

cilíndrico (R), también de vidrio, y de capacidad de 100^{cc}. La ex-



(Fig 17).

tremidad superior algo ensanchada, lleva un tapón de goma; y unido lateralmente al tubo hay otro capilar (t) de vidrio, que termina en una vasija V con agua, ó cuba hidroneumática. La substancia, pesada en un pequeño frasco de vidrio con tapón esmerilado y de paredes muy delgadas, se introduce en el recipiente cilíndrico R, antes mencionado, y se cierra inmediatamente la abertura superior.—Cuando el cuerpo se ha transformado en vapor, el aire desalojado se recoge en una campana graduada C, que se coloca en la vasija con agua ya citada. Para calentar el tubo se introduce en otro de mayor diámetro D, cerrado por su parte inferior y de forma esférica, en cuyo fondo se halla un líquido de punto de ebullición conocido.—Como líquidos de

calefacción se emplean generalmente el agua que hierve á 100°, el xilol á 140°, la anilina á 184°, el éter etilbenzólico á 213°, la difenilamina á 310°, según las substancias sobre que se opera.

En vez del *baño de vapor* se puede también emplear para la calefacción el *baño de aire* de L. MEYER (Ber. 16, 1091).

Si las substancias hierven á temperaturas poco superiores á 300°, se calientan en baño de plomo; y para temperaturas superiores á las en que el vidrio se reblandece ó el plomo se funde se emplean aparatos de porcelana, y la calefacción se hace en hornos de gas.—Si los tubos de porcelana fueran atacados por las substancias se emplean de platino.

Acerca de las modificaciones de este procedimiento para la densidad de los vapores, aconsejamos la lectura del notable trabajo de LANGER y MEYER, titulado **Investigaciones piroquímicas**,

Muchos otros Químicos se han ocupado de este asunto, como CRAFTS, LA COSTE, MALFATTI y SCHOOP, RICHARDS, EYKMAN, NILSON y PETERSSON, etc.

Recomendamos también la lectura del trabajo de RICHARDS (*Chemical News*, 59-87) acerca de los aparatos propuestos para operar á presiones reducidas.

El modo operatorio con el aparato de MEYER que hemos descrito, utilizable para operar á temperaturas inferiores á 310°, es el siguiente:

Se comienza por secar perfectamente el tubo principal del aparato con su recipiente cilíndrico, y para mayor seguridad se recubre el fondo de este con arena calcinada, ó con un poco de amianto. Después se introduce en el baño de vapor conteniendo 200 gramos próximamente del líquido que sirve para la calefacción. Se cierra la abertura del extremo del tubo con un tapón de goma, y se sumerge la extremidad del que tiene soldado lateralmente, en el agua del baño hidroneumático ó vasija que hace sus veces (V). Se calienta ahora el líquido del recipiente externo, que sirve de baño, á la ebullición, y de este modo el aire del aparato se calienta, se dilata, y sale en parte por el tubo capilar de desprendimiento atravesando el agua del baño. Cuando cesa la salida de burbujas de aire, es señal de que está el tubo á una temperatura *constante*, y llegado este momento se introduce rápidamente la substancia ($0^{\text{gm}},05$ á $0^{\text{gm}},1$) contenida en una esfera ó pequeño frasco de vidrio, se cierra después el aparato y se pone la extremidad del cubo conductor debajo de la campana graduada. La substancia pasa al estado de vapor y desaloja un volúmen equivalente de aire que se recoge en la campana. El peso empleado del cuerpo ha de ser tal que el volúmen de su vapor no supere á $\frac{1}{3}$ de la capacidad del aparato. Cuando cesa el desprendimiento de burbujas de aire se ha terminado la operación. Se separa entonces la campana hácia un lado, y se abre la parte superior del tubo para que no pase agua por aspiración, al enfriarse el aparato.

El volúmen del vapor de la substancia es igual al del aire recogido á la temperatura y presión del ambiente.—Se anota el

volúmen, la temperatura, y la presión, y se hace el cálculo de la densidad D del vapor de un modo muy sencillo.

Siendo el peso del vapor igual á P , que es el mismo de la substancia empleada, se divide por el peso P' de un volúmen igual de aire, y esta será la densidad que se busca.

$$D = \frac{P}{P'}$$

Ahora siendo $0^{\text{gm}},001293$ el peso de 1 cm^3 de aire á 0° y 760 mm , y conociendo el volúmen V observado á la temperatura t , la presión H y la tensión f del vapor acuoso á dicha temperatura, el peso se calcula mediante la fórmula.

$$P' = 0,001293 \times V \frac{1}{1 + 0,00367 t} \cdot \frac{H - f}{760}$$

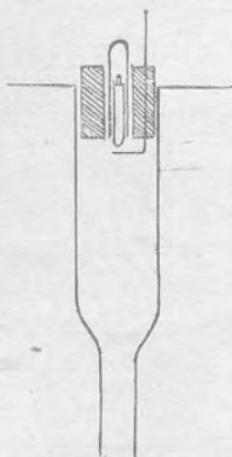
Peso del
aire des-
alojado.

De donde la densidad del cuerpo será:

$$D = \frac{P}{0,001293 \times V \cdot \frac{1}{1 + 0,00377 t} \cdot \frac{H - f}{760}}$$

Debemos advertir, por último, que para probar si una substancia se descompone á la temperatura de la experiencia, se calienta una pequeña cantidad en una esfera de vidrio, y después se analiza el producto de la calefacción. Y para las substancias que durante la evaporación se alteran por el aire, se llena el aparato de nitrógeno puro.

Y por fin: para evitar los errores que pueden cometerse al abrir el aparato para introducir la substancia, recomienda L. MEYER la disposición representada en la (Figura 18), ó lo que es lo mismo un cierre particular.



(Fig. 18)

El tapón de goma tiene un agujero y lleva un tubo que está cerrado en su parte posterior dentro del cual se coloca otro conteniendo el cuerpo que se ha de reducir á vapor, sostenido por un alambre de hierro que atraviesa dicho tapón. Basta hacerle

girar cuando la temperatura del tubo es constante, para que el tubo caiga inmediatamente al fondo del aparato sin ser necesario abrirle.

Aplicado este procedimiento á la determinación del peso, molecular del alcohol, y refiriéndole á la densidad del hidrógeno, si $0^{\text{gm}},1$ de esta substancia ha expulsado del aparato un volúmen de aire que medido á 0° C y 760 mm de presión es de $48'5 \text{ cm}^3$, como $48'5 \text{ cm}^3$ de hidrógeno á 0° C y 760 mm pesan $0'00434$, tendremos que la densidad del vapor del alcohol será

$$D = \frac{0^{\text{gm}},1}{0'00434} = 23$$

y el peso molecular será $23 \times 2 = 46$.

Determinación de la densidad del vapor de un cuerpo mediante la velocidad del sonido.—Este procedimiento sólo presenta interés desde el punto de vista teórico.—La fórmula que se emplea es la de LAPLACE.

$$V = \sqrt{\frac{C}{c} \times \frac{760}{0,001293 \times d_0} \times \frac{T}{273}}$$

en la que V es la velocidad del sonido en el medio en que se considera, $\frac{C}{c}$ es la relación entre el calor específico del gas á presión constante y volúmen constante; 760 en la presión normal; d_0 es la densidad del gas á 0° (igual á x en este caso); y T es la temperatura absoluta en el momento de la experiencia.

Con la mayor parte de los gases se encuentra experimentalmente que el valor $\frac{C}{c}$ es 1'41 en vez de 1'67 que da el cálculo, de modo que la primera cifra es la que se emplea. Esto es debido á un trabajo interno empleado en separar los átomos constituyentes de las moléculas gaseosas.

Para los cuerpos cuyas moléculas constan de un solo átomo como las del mercurio, se emplea la cifra teórica 1'67, porque en este caso el trabajo interno de disociación antes citado no puede realizarse, recibiendo así la noción teórica acerca de la

constitución molecular de estos cuerpos una brillante confirmación experimental.

Procedimiento de Bunsen para determinar la densidad de los gases (1).—Este procedimiento se funda en que la

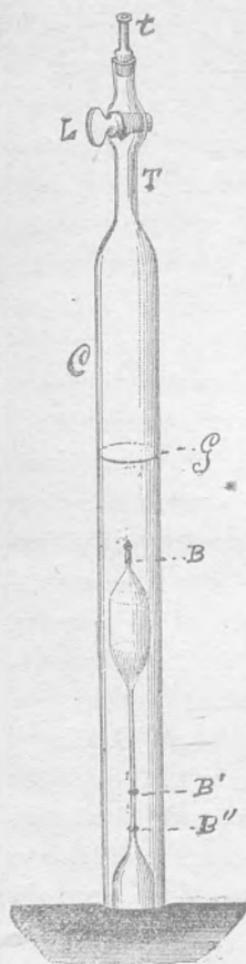
relación de las densidades es aproximadamente la misma que la de los cuadrados de los tiempos que emplean dos gases, sometidos á igual presión y temperatura, en salir por un pequeño orificio practicado en pared delgada.

De donde resulta, que si uno de los gases es el aire, la relación obtenida representa desde luego la densidad del otro.

El aparato (*Fig. 19*), se compone de una campana (C) de vidrio, de 70 cm³ de capacidad, estirada en la parte superior formando un tubo (T) provisto de una llave esmerilada, y además, en el extremo, otro tubito, (t) también de vidrio, ajustado á esmeril, y cerrado con una laminita de platino soldada al vidrio, y provista de un orificio abierto con una aguja de coser muy fina. Esta lámina se percute sobre un yunque pulimentado ante de soldarla, hasta que el agujero no sea visible sino cuando se interpone entre el ojo del observador y una luz muy viva.

Como es necesario que el gas sometido á la experiencia se escape siempre por la abertura en las mismas condiciones de

presión, se coloca en el interior de la campana un flotador de vidrio delgado, tan ligero como sea posible, que lleva una pequeña señal de vidrio negro B, y un poco más arriba un botón de vidrio blanco.

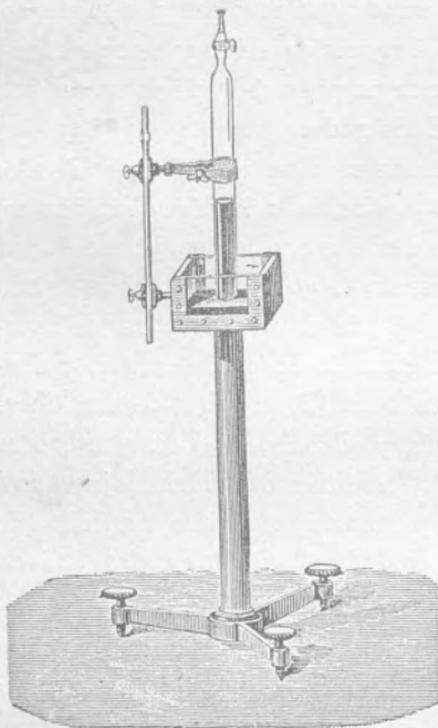


(Fig. 19).

(1) Véase la excelente obra de ROBERTO BUNSEN de Heidelberg titulada *Méthodes Gazométriques* traducida al francés por TH. SCHNEIDER, pág. 131—París—1858.

La extremidad inferior del flotador está rodeada por dos hilos de vidrio negros B' B'' que sirven también como señales.

Para proceder á la determinación de la densidad, se comienza por colocar al flotador en la campana y llenarla del gas con que se opera; después se introduce todo en una cuba profunda de mercurio (*Fig. 20*), hasta que el nivel exterior de este en la



(Fig. 20).

cubeta enrase con una señal G que tiene el aparato. De este modo no es visible el flotador y para practicar el experimento se abre cuidadosamente la llave L (*Figura 20*), el gas comienza á salir, y el flotador soportado por el mercurio asciende poco á poco con este en el interior de la campana. Se observa con un anteojo el momento en que aparece el botón blanco del flotador, que advierte al que opera la proximidad de la aparición de la señal negra B. En el instante mismo que esta aparece se mide el tiempo que dura la experiencia con un cronómetro de segundos

y se termina la observación al aparecer la B'', inmediatamente después del paso de la B'.

Se hace una determinación con aire, y otra con el gas que se examina en las mismas condiciones y la relación entre los cuadrados de los tiempos empleados en salir por el orificio superior representará el peso específico que se busca.

Un ejemplo aclarará lo expuesto:

Siendo el tiempo (T) que ha tardado el aire en salir, igual á 102 segundos y 7 décimas; el del gas carbónico T' igual á 127

segundos; y los cuadrados respectivos (T^3) igual á 10.547 y (T'^3) igual á 16.129; la densidad D (igual á $\frac{T'^3}{T^3}$) será, substituyendo las letras por sus valores, la siguiente:

$$D = \frac{16.129}{10.547} = 1.529$$

Determinación de los pesos moleculares cuando los cuerpos no son gaseosos ni reductibles á vapor.—Cuando los cuerpos no son susceptibles de adquirir el estado de vapor, ni son gaseosos, se puede emplear para la determinación de sus pesos moleculares la *cryoscopia*, la *ebullimetria*, el método fundado en la presión osmósica, ó el que lo está en la medida de la tensión superficial.

Cryoscopia.—**Procedimiento cryoscópico de Raoul de Grenoble para determinar los pesos moleculares.**—*La CRYOSCOPIA es una parte de la Físico Química que estudia las variaciones que se producen en el punto de congelación de los líquidos disolventes por la influencia de los cuerpos disueltos, y da á conocer las interesantes aplicaciones que podemos hacer de los principios establecidos.*

Entre estas aplicaciones estudiaremos principalmente (pág. 281) la que sirve para la determinación de los pesos moleculares, cuyo procedimiento denominado cryoscópico se funda en que el descenso en el punto de congelación de cierta cantidad de un disolvente (100 gramos), que tiene en disolución otra conocida (P) de un cuerpo, es una función del peso molecular (P_m) de este cuerpo.

Ahora vamos á estudiar los principios más importantes de cryoscopia y otras aplicaciones no menos interesantes.—Cuando una solución diluida de uno ó varios cuerpos se enfría lo bastante para determinar un principio de congelación, se observa que la parte que se solidifica primero está constituida por el disolvente puro.—Este hecho, comprobado por la experiencia, es precisamente el fundamento del método de congelación fraccionada, mediante el cual obtenemos al estado de pureza diversos cuerpos líquidos fácilmente solidificables, como, por ejemplo, el benceno y el ácido acético ó etanóico.

Una observación importante respecto á las soluciones de las sales en el agua, hecha primero por BLAGDEN, y después por DESPRETZ, RÜDORFF y COPPET, *es que su punto de congelación desciende siendo inferior al del disolvente puro*. Y F. RAOULT ha comprobado posteriormente, que este descenso es general cualquiera que sea la naturaleza del disolvente (agua, ácido metanóico, etanóico, benceno, nitrobenzeno, ó bibromuro de eteno) y la del cuerpo disuelto (ácido, básico ó neutro).

La temperatura de solidificación del nitrato potásico fundido desciende cuando se disuelve en él una pequeña cantidad de nitrato sódico; y la del nitrato sódico cuando se le mezcla un poco de nitrato potásico.

El punto de solidificación del plomo fundido baja, cuando se disuelve un poco de zinc, de estaño, antimonio, bismuto, cobre ó plata.

El autor de este trabajo ha comprobado el descenso en la temperatura de solidificación de los cloruros sódico y cálcico fundidos, cuando se disuelve en ellos el fluoruro de calcio ó el cloruro de plomo (1).

Como consecuencia de estos hechos RAOULT DE GRENOBLE ha formulado el principio siguiente:

Todo cuerpo disuelto en un compuesto definido líquido capaz de solidificarse hace descender el punto de congelación de este.

De modo, que las leyes físicas relativas al punto de solidificación son ciertas únicamente para las sustancias simples, y para los compuestos definidos perfectamente puros. Para los cuerpos impuros las leyes son diferentes. En tales mezclas la parte que se solidifica primero está constituida por el disolvente al estado de pureza, y se ha observado que el punto de congelación de la parte que permanece líquida va descendiendo, á medida que la solidificación progresa y resulta más y más concentrada.

De donde se infieren las reglas que exponemos á continuación:

(1) Véase *Piroquímica é investigaciones cristalogénicas* por E. PIÑERÚA.—*Tesis del Doctorado*.—Facultad de Ciencias Físico-Químicas.—Madrid.

1.^a—*De dos muestras de un mismo cuerpo el más puro será el que se modifique á la temperatura más elevada.*

2.^a—*Si un cuerpo líquido es puro, su temperatura permanecerá constante todo el tiempo que dure la solidificación; y si es impuro, su temperatura descenderá desde el principio de la solidificación hasta el fin.*

De manera que la temperatura fija de congelación de las disoluciones es sólo la del momento inicial.

Para determinar esta temperatura RAOULT ha operado de un modo análogo á RÜDORFF.

En una probeta de vidrio de 4^{cm} de diámetro provista de un agitador automático de platino y de un termómetro muy sensible, cuyo grado está dividido en cincuenta partes, vierte 120^{cc} próximamente de la disolución que ha de estudiarse.—Somete después el líquido á un enfriamiento lento, que no debe ser más rápido de 1° por cada cinco minutos, agitando continuamente, y cuando ha descendido dos ó tres décimas del punto de congelación normal (determinado aproximadamente por una experiencia preliminar) introduce una partícula del mismo líquido, solidificado aparte, y entonces la congelación comienza.—El hielo formado aparece en forma de laminitas brillantes que flotan en el líquido, y al mismo tiempo el mercurio del termómetro asciende, fijándose generalmente al cabo de dos minutos en un punto, que es precisamente el de solidificación, volviendo después á descender lentamente.

El tiempo durante el cual el termómetro permanece estacionario puede ser de diez minutos, y aún más, si la solución es muy diluida; y si es muy concentrada puede reducirse á medio minuto; pero en todos los casos es bastante largo para que la observación de la temperatura pueda hacerse con grande exactitud.

Las divisiones termométricas se leen con un anteojo, y el grado de precisión que se obtiene, operando como hemos dicho, es muy grande para los líquidos que no tienen un punto de congelación muy bajo.

RÜDORFF y COPPET en sus importantes experiencias acerca del punto de congelación de las disoluciones salinas (1) no han llegado al grado de precisión que RAOULT.

Los resultados obtenidos por RÜDORFF y COPPET difieren en $\frac{1}{10}$ de grado; y los de RAOULT, mucho más exactos, se diferencian sólo de los de COPPET en $\frac{1}{50}$ de grado, á pesar de la influencia de las impurezas. Es, pues, evidente que este dato se puede determinar con gran precisión, y por eso se ha pensado en aprovecharle para caracterizar las soluciones.

La diferencia entre el punto de congelación de una disolución y la del disolvente puro, determinados de la misma manera, constituye el llamado *descenso del punto de congelación*, que tiene en Química una importancia excepcional.

La diferencia entre el punto de congelación de una disolución y la del disolvente puro, determinados de la misma manera, constituye el llamado *descenso del punto de congelación*, que tiene en Química una importancia excepcional.

BLAGDEN y RÜDORFF han demostrado para muchas sales disueltas en el agua, *que el descenso (D) del punto de congelación debe ser proporcional — entre ciertos límites de temperatura y concentración — al peso (P) del cuerpo (considerado al estado anhidro) existente en 100 partes de disolvente* (Ley de BLAGDEN).

Luego si se representa por K el *coeficiente de descenso* de un cuerpo cualquiera disuelto en un líquido, es decir, el descenso producido por un gramo de la substancia disuelta en 100 gramos de disolvente, se tiene $D = K \times P$. De donde resulta que $K = \frac{D}{P}$, ó lo que es lo mismo, que el *coeficiente de descenso es igual al cociente que resulta de dividir el descenso del punto de congelación por el peso del cuerpo (al estado anhidro) disuelto en cien gramos del disolvente*.

Pero no es lo mismo cuando los cuerpos disueltos se hallan combinados con una ó más moléculas de agua, ó si su constitución cambia con el grado de concentración. Entonces el co-

(1) RÜDORFF.—Pogg. Ann, t, CXIV p, 63 y CXIV p. 55.

COPPET.—1.^a Memoria. Ann. Chim. et de Phys. (4) t, XXIII p. 366.—2.^a Memoria Ann de Chim. et de Phys. (4) t, XXV p. 502.—3.^a Memoria Ann. de Chim. et de Phys (4) t, XXVI p. 78. París. 1872.

ciento $\frac{D}{P}$ cesa de ser constante, pero no por eso deja de tener grande importancia.

RAOULT ha propuesto para estos *coeficientes de descenso*, obtenidos en cada caso por la experiencia directa, el nombre de *aparentes ó brutos*.

Conociendo el *descenso del punto de congelación* (D) de una de estas disoluciones, es muy fácil determinar el valor del *coeficiente* ($K = \frac{D}{P}$) *de descenso*. Y conocido éste, como el descenso es igual al producto del *peso del cuerpo* por el *coeficiente*, se tendrá $D = K \times P$, y despejando ahora P, resulta $P = \frac{D}{K}$. Vemos, pues, que con esta fórmula se puede averiguar el peso (P) de una substancia cualquiera (considerada al estado anhidro) existente en 100^{gm} de disolvente.

Y no sólo esto, sino que en ciertos casos se puede determinar las proporciones relativas de diversos cuerpos coexistentes en una misma disolución, fundándonos en la ley establecida por RAOULT DE GRENOBLE mediante experiencias muy variadas.

La ley es la siguiente: *cuando muchos cuerpos sin acción química entre sí se encuentran disueltos en el mismo líquido, el descenso del punto de congelación de este es igual á la suma de los descensos que cada uno de los cuerpos produciría aisladamente á la temperatura de congelación de la mezcla, si existiese solo en la misma cantidad.*

De modo, que si representamos por D el descenso del punto de congelación de la mezcla, por K', K'', K'''... los coeficientes de descenso aparentes que corresponden á las diferentes substancias mezcladas, y por P', P'', P'''... las cantidades respectivas de estas substancias disueltas en 100 partes de agua (consideradas al estado anhidro), se tiene $K' P' + K'' P'' + K''' P''' + \dots = D$. Los resultados del cálculo concuerdan siempre con los de la experiencia con una aproximación de $\frac{1}{70}$.

Esta ley puede servir para determinar la acción mútua de dos sales disueltas, cuando no hay formación de ningún precipi-

tado; permite estudiar en el mismo caso la acción ejercida sobre una sal por un ácido ó por una base, puesto que los ácidos y las bases se comportan como sales; y, por último, puede emplearse para averiguar la acción del agua sobre las sales dobles. Los resultados están siempre de todo en todo conformes con los obtenidos por otros medios.

Supongamos, por ejemplo, que P' representa el peso molecular de una sal, y P'' el de otra diferente de la primera por el ácido y la base. Disolvamos simultáneamente P' y P'' en 100 gramos de agua, y vamos á suponer que por el cambio recíproco de sus ácidos y de sus bases se han producido ciertas cantidades de otras dos sales solubles, cuyos pesos moleculares representaremos por P''' y P^{IV} .

Según la ley de RAOULT, si x es la fracción del peso molecular de las sales P' y P'' subsistente después del cambio efectuado entre ellas, la fracción de las nuevas sales formadas será $1-x$.

El descenso parcial (d) producido por la fracción de peso molecular (x) de las sales P' y P'' , es, según lo que antecede, igual á $x (P' K' + P'' K'')$.

Y el otro descenso (d') parcial producido por la fracción $1-x$ de las sales nuevamente formadas P''' y P^{IV} es igual á $(1-x) (P''' K''' + P^{IV} K^{IV})$.

Y según la ley de RAOULT antes enunciada, el descenso total (D) es la suma de los descensos parciales ($d + d'$).

Luego tendremos, $D = x (P' K' + P'' K'') + (1-x) (P''' K''' + P^{IV} K^{IV})$.

En esta ecuación D es un dato experimental, y los coeficientes K' , K'' , K''' , etc., de descenso aparente son también conocidos habiendo construido previamente las curvas de los coeficientes de descenso aparentes de cada sal, tomando por abscisas los descensos (D) del punto de congelación de sus soluciones, y por ordenadas los coeficientes de descenso aparentes que resultan dividir D por P , siendo esta última la cantidad en gramos de la sal contenida en 100 de disolvente. Y por último: como los pesos moleculares P' , P'' , P''' , etc., son conocidos, resulta que

la única cantidad desconocida es la x , la cual puede calcularse fácilmente.

La exactitud de los resultados alcanzados por este medio es verdaderamente notable.

Del exámen *de las curvas de los coeficientes de descenso aparente* de los diversos compuestos, á partir de un grado de dilución considerable, resulta que estos, después de una disminución excepcionalmente rápida á causa del aumento de concentración de las soluciones con que se opera, se hacen constantes, ó varían según una ley muy sencilla.

Para explicar este hecho, RAOULT admite que el cuerpo disuelto está parcialmente descompuesto cuando las soluciones son muy diluidas, y que se reconstituye gradualmente al paso que se concentran. Por tanto, que hay una disminución del coeficiente de descenso aparente, al paso que los cuerpos disociados se recombinan, y que cuando llegan á cierto grado de concentración, como el compuesto se ha reconstituido casi totalmente, desde este momento *la línea de los coeficientes de descenso se confunde sensiblemente con una recta.*

Y entre ciertos límites, que la constitución del cuerpo disuelto es independiente del grado de concentración, la curva de los coeficientes continúa siendo una recta.

Para demostrarlo, supongamos que un peso P de un cuerpo anhidro disuelto en 100 gramos de agua se combina primero con un peso p de este líquido para formar un hidrato definido, y que este hidrato se disuelve enseguida.

El peso del hidrato disuelto sería en este caso $P + p$ y el del agua disolvente $100 - p$. El peso del hidrato disuelto en 100 gramos es por lo tanto, $\frac{(P + p) 100}{100 - p}$. Si se designa por la letra D el descenso del punto de congelación, el coeficiente de descenso verdadero (K) del cuerpo, es decir, el descenso que produciría un gramo de él disuelto en 100 gramos de agua, sería

$$\frac{D}{\frac{(P + p) 100}{100 - p}} = K$$

expresión en la cual K es una cantidad constante según LEY DE BLAGDEN.

De aquí se deduce, que

$$\frac{D}{P} = \frac{P}{100.P} \times D + K \left(\frac{P}{P} + 1 \right)$$

y esta es la ecuación de una recta que se separa del eje de las abscisas. Este caso se presenta, según RAOULT, en el acetato de sosa cuando el descenso D está comprendido entre 2 y 4 grados.

Se puede observar que la tangente del ángulo que hace esta recta con el eje de las abscisas es igual á $\frac{P}{100.P}$, es decir, que es proporcional al peso del agua combinada con 1 gramo de substancia anhidra en el hidrato disuelto.

Cuando en las mismas condiciones el cuerpo existe al estado anhidro, la relación $\frac{P}{P} = 0$ y la fórmula precedente se convierte en $\frac{D}{P} = K$, la cual representa una recta paralela al eje de las abscisas.

Y por último: si suponemos que las moléculas químicas disueltas, en vez de permanecer disociadas completamente se unen dos á dos proporcionalmente al descenso D, también se demuestra que hay en la curva una porción rectilínea que se acerca en este caso al eje de las abscisas.

Hay, pues, en todas las curvas una parte rectilínea, y si se prolonga hasta que se encuentre con el eje de las ordenadas (correspondiente á los coeficientes de descenso aparentes) se llega á determinar el valor que tendría el coeficiente de descenso aparente $\left(\frac{D}{P} \right)$ si la disolución fuese indefinidamente diluida, permaneciendo invariable la constitución del cuerpo disuelto, ó variando según la misma ley que en la porción recta.

Este valor es de una importancia verdaderamente extraordinaria en Química, y RAOULT le ha dado el nombre de *coeficiente de descenso en el origen* (K_0).

Para calcularlos en los diferentes casos, se puede emplear la fórmula siguiente:

$$K_0 = \frac{D'' \frac{D'}{P'} - D' \frac{D''}{P''}}{D'' - D'}$$

En esta expresión, D' y D'' son los descensos del punto de congelación comprendidos entre 2 y 4 grados, P' y P'' los pesos correspondientes de las substancias contenidas en 100 gramos del disolvente, y K_0 el coeficiente que se busca.—Pero se puede obtener directamente valores muy aproximados al *del coeficiente de descenso en el origen*, operando con soluciones en un grado de dilución conveniente, de modo que el descenso sea próximamente de 1° —Así nos evitamos la construcción de las curvas, y, por tanto, *tener que hacer numerosas experiencias con soluciones diversamente concentradas*.

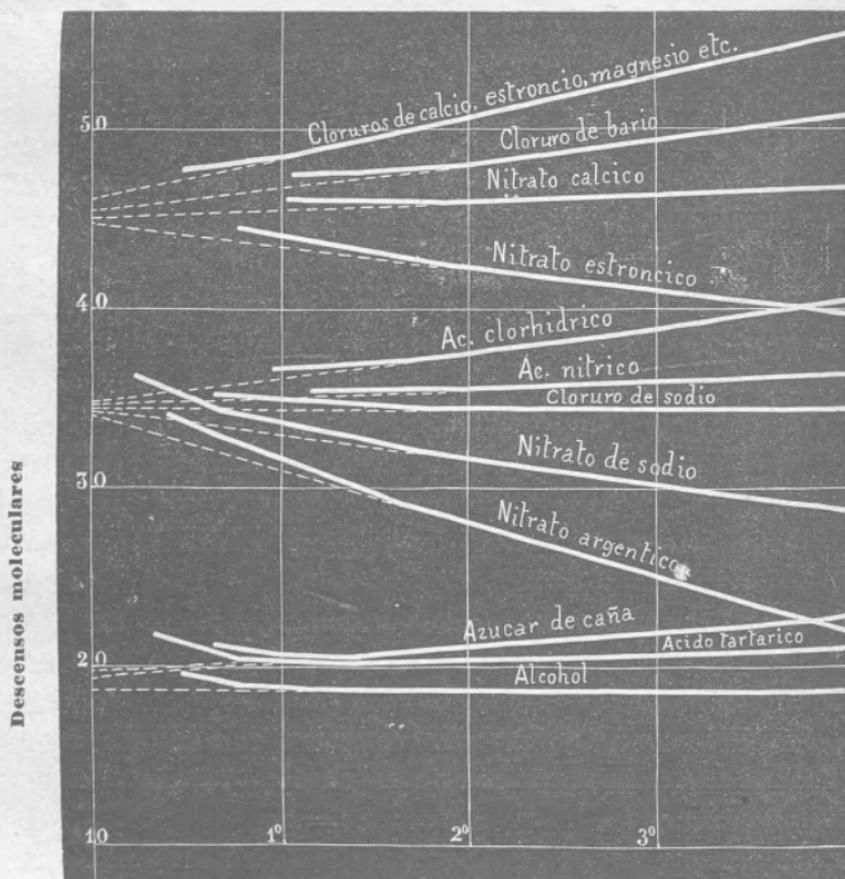
Basta una sola operación, muy sencilla, que consiste en pesar 100^{gm} del disolvente, como por ejemplo el ácido acético, en un frasco de vidrio, y determinar después su punto de congelación como hemos dicho antes.—Hecho esto, se toma un peso (P) de la substancia (generalmente 2 ó 3 gramos) y se adiciona al líquido del frasco, agitándole para favorecer la disolución.

Se puede operar también pesando la substancia en una ampollita de vidrio muy frágil, introduciéndola en el frasco que contiene el disolvente, y moviéndola hasta que se rompa. Entonces se determina de nuevo el punto de congelación de la mezcla, y la diferencia entre este y el observado antes con el disolvente puro es el *descenso* (D).—Ahora el *coeficiente de descenso aparente* (K) se obtiene dividiendo el valor de D por *el peso de la substancia contenida en los 100^{gm} del disolvente* = P .

Si se ha operado con una solución convenientemente diluida, de modo que el *descenso* (D) sea próximamente de un grado este coeficiente, íntimamente relacionado con las magnitudes, moleculares, puede emplearse en todos los cálculos de la Química de que vamos á hablar ahora.

El producto que se obtiene multiplicando *el coeficiente de descenso en el origen* (K_0) de un cuerpo cualquiera, por su *peso molecular* (P_m) es una cantidad muy importante.

El cálculo demuestra que este producto ($K_0 \times P_m$) representa *el descenso molecular real* de la sustancia disuelta, es decir, *el descenso que produciría una sola molécula de esta si se disolviese en una cantidad extremadamente grande del disolvente representada por 100* hallándose bajo el mismo estado de hidratación que en la parte rectilínea de la curva correspondiente.



Descenso del punto de congelación.

Curvas de los descensos moleculares de diferentes grupos de sustancias por F. RAULT (Soluciones acuosas).

(Fig. 21)

Si representamos el descenso molecular por D_m tendremos la igualdad $D_m = K_o \times P_m$, ó lo que es lo mismo, *que el descenso molecular real es igual al producto del coeficiente de descenso en el origen multiplicado por el peso molecular.*

Siendo por ejemplo, $K_o = 0'430$ y $P_m = 82$, *el descenso molecular real* $D_m = 0'430 \times 82 = 35'3$.

Si en vez de emplear como factor el coeficiente de descenso en el origen hacemos uso del *coeficiente de descenso aparente*, que como hemos dicho se obtiene con gran facilidad, el producto se denomina *descenso molecular aparente* $\left(\frac{D}{P} \times P_m\right)$.

Construyendo las curvas de los *descensos moleculares aparentes*, tomando por abscisas *los coeficientes de descenso del punto de congelación* (D) y por ordenadas *los descensos moleculares aparentes* ($K \times P_m$), resulta que son semejantes á las de los *coeficientes de descenso* de que hablábamos antes.

Como ellas se componen de una primera parte más ó menos curvilínea, y de una segunda rectilínea.—Si se prolonga esta última hasta que se encuentre con el eje de las ordenadas, la correspondiente al punto de intersección representa *el descenso molecular real* como lo hemos definido.

COPPET que se ha ocupado después que RÜDORFF en el estudio del punto de congelación de las disoluciones salinas, no se limitó como aquél á determinar el estado de hidratación de las sales disueltas, sino que estudió y comparó *los descensos moleculares* é hizo la importantísima observación siguiente:

Las sales de igual constitución disueltas en el agua poseen próximamente el mismo descenso molecular real.

Y RAOULT DE GRENOBLE ha observado, *que en un mismo disolvente los descensos moleculares de los diferentes cuerpos se agrupan alrededor de un número muy limitado de valores.*

Esta ley se hace sensible trazando las curvas de los *descensos moleculares aparentes* de los cuerpos disueltos en un líquido cualquiera.—En tanto que las líneas de los *coeficientes de descenso* se encuentran diseminadas sin orden alguno, las de los *descensos moleculares* se reúnen en grupos; y si se prolongan las

partes rectilíneas encuentran al eje de las ordenadas en el mismo punto, lo cual demuestra que todos los cuerpos de un mismo grupo poseen igual descenso molecular real.

De las experiencias efectuadas por RAOULT resulta, que el primero de los grupos que figuran en el grabado anterior posee un descenso molecular próximo á 19, hallándose comprendidas en él todas las substancias orgánicas á excepción de los amonios.

El segundo grupo, cuyo descenso molecular es próximo á 35, comprende todas las sales de los metales monovalentes ó monodinamos, con ácidos monobásicos fuertes.

El tercer grupo, que tiene por descenso molecular 45, comprende todas las sales de los metales divalentes con ácidos monobásicos, como por ejemplo los cloruros de bario, estroncio, y calcio, los nitratos de estos metales, el acetato cálcico, etc.

Estos tres grupos, que no son los únicos, se hallan implícitamente definidos en la ley siguiente:

El descenso molecular real de una sal con ácido fuerte monobásico ó bibásico es la suma de los descensos moleculares parciales correspondientes á las radicales electropositivos y electronegativos.

Los grupos electronegativos monodinamos tales como el Cl, (HO)', (NO₂)' etc., tienen un descenso molecular igual á 19, y los didinamos ó divalentes como el (SO₄)', (CrO₄)', (CO₃)' etc., le tienen próximo á 9.

Los grupos electropositivos monovalentes como el H, K, (NH₄)' etc., tienen un descenso molecular igual á 17, y los didinamos Ba, Sr, Ca, Gl, Mg, Zn etc., otro igual á 8.

Los radicales monodinamos tienen un descenso molecular doble que el de los didinamos de igual carácter eléctrico: otro tanto sucede con los de otras valencias.

Esta es una nueva razón, dice RAOULT, para creer que los metales alcalino-térreos, magnesianos y otros, que consideramos como divalentes, lo son en realidad á lo menos cuando funcionan como electropositivos en las sales.

Según lo que antecede es muy fácil calcular el descenso molecular real de un ácido y de una base fuertes, ó de una sal, conocidos los radicales positivos y negativos que la constituyen.

Por ejemplo, siendo el descenso del cloro 19 y el de potasio igual á 16, el descenso molecular del ClK será $19 + 16 = 35$, número conforme con el que da la experiencia.

Vemos, pues, que *las sales en disolución acuosas actúan sobre el punto de congelación, como si los radicales electropositivos y negativos estuviesen disociados.*

RAOULT ha comprobado que las curvas de los *coeficientes de descenso* de las substancias disueltas en el *ácido acético ó etanóico* y en la *bencina ó benceno* son análogas á las que corresponden á las soluciones acuosas; y que los *descensos moleculares reales* de las substancias disueltas en estos *líquidos orgánicos* están regidos por leyes más sencillas.

En efecto: los descensos moleculares comunes á los diferentes grupos de compuestos se reducen á dos en este caso.

En el *ácido acético ó etanóico* no hay más que un solo descenso molecular próximo á 39.

Este descenso es el mismo para los *ácidos minerales débiles, para el agua, para los etanoatos ó acetatos de los alcalóides y de los metales alcalinos*, etc.

Con la *bencina ó benceno* el descenso molecular no es tan constante, pero para la mayor parte de las substancias es 49. Con los demás disolventes se obtienen resultados análogos.

Si se divide el *descenso molecular* de un compuesto por su *peso molecular*, se obtiene el *descenso normal producido por una molécula* de este compuesto en 100 partes del disolvente. Y para todos los líquidos orgánicos ensayados (ácido metanóico, etanóico, benceno, nitrobeneno, etc.) el cociente es sensiblemente el mismo, y está siempre comprendido entre 0'60 y 0'65.

En vista de tan notable resultado RAOULT ha establecido el principio siguiente.

Si se disuelve una molécula-gramo de un cuerpo cualquiera en 100 partes de un disólvente orgánico, se determina un descenso del punto de congelación que es próximamente de 62 centígrados.

Las importantes aplicaciones que pueden hacerse de los principios de cryoscopia á la ciencia química, especialmente á la determinación de los pesos moleculares, va á ser el objeto de las siguientes líneas.

Recordemos que si representamos por D_m el descenso denominado molecular, por K el coeficiente de descenso aparente y por P_m el peso molecular del cuerpo disuelto en un líquido disolvente, se tiene

$$P_m \times K = D_m$$

ó lo que es lo mismo, que el producto del peso molecular (P_m) por el coeficiente de descenso aparente (K) es igual al descenso molecular aparente (D_m).—Y como este descenso molecular D_m es una constante, que podemos llamar C , específica para cada disolvente y ciertos grupos de cuerpos, tendremos

$$P_m \times K = C$$

De donde

$$P_m = \frac{C}{K}$$

cuya fórmula nos dice, que el peso molecular del cuerpo disuelto es igual al cociente de dividir la constante del disolvente empleado y grupo de cuerpos á que corresponde el disuelto, por el coeficiente de descenso aparente.

Y este coeficiente de descenso aparente se determina experimentalmente mediante el aparato representado por la fig. 22, dividiendo como hemos dicho en la pag. 279, el descenso D , producido en el punto de congelación del disolvente empleado, por el peso P del cuerpo disuelto $\left(\frac{D}{P}\right)$ en 100 partes de aquel.

Varios ejemplos aclararán todo lo expuesto.

Si agregamos 0^{gr}5 de agua á 100 gm. de ácido acético, se comprueba experimentalmente, mediante el crioscopio, que se produce un descenso en el punto de congelación de este líquido ácido empleado como disolvente, igual á 1^o05. Resulta, por tanto, que dividiendo este último número (1^o05) representante del descenso en el punto de congelación del ácido acético, por la cantidad en peso (0^{gr}5) del agua vertida y disuelta en dicho ácido, tendremos el coeficiente de descenso aparente $\left(\frac{D}{P} = \frac{1^{\circ}05}{0^{\circ}5}\right)$ igual á 2^o10.

Y ahora haciendo uso de la constante correspondiente al disolvente empleado ó ácido acético, igual á 39, tendremos que el peso

molecular del agua, que es el cuerpo disuelto, será igual próximamente á 18.

Con efecto
$$P_m = \frac{39}{2,10} = 18,5$$

Y asimismo, siendo el coeficiente de descenso en el agua $\left(\frac{D}{P}\right)$ producido por el ioduro potásico, igual á 0,210, y la constante correspondiente á las sales de metales monovalentes disueltas en dicho líquido, igual á 34,9 (35 próximamente) tendremos que el peso molecular será 166.

En efecto
$$P_m = \frac{C}{K} = \frac{34,9}{0,210} = 166 \text{ (1)}$$

El peso molecular que así se obtiene no es más que aproximado, pero basta para los cálculos de la Química.

Todos los líquidos cuyo punto de congelación puede averiguarse exactamente, sirven como disolventes; pero el agua, la bencina ó el ácido acético bastan generalmente.

El ácido acético se emplea con ventaja para la determinación del P_m de las substancias orgánicas. Y como todas, sin excepción, producen sensiblemente el mismo descenso molecular, que es 39, la fórmula que se emplea es la siguiente:

$$P_m = \frac{39}{K_0}$$

En esta fórmula, K_0 es el coeficiente de descenso en el origen, pero se puede sin error grave emplear el *coeficiente aparen-*

(1) La fórmula $P_m = C \frac{P}{D}$ empleada por otros autores para determinar el peso molecular (P_m) de un cuerpo por el procedimiento cryoscópico, es otra forma de la empleada por nosotros, pero idéntica en el fondo.—Resulta de eliminar P_m en la igualdad $P_m \times D = C \times P$ ó de la $P_m \times \frac{D}{P} = C$, en cuya última ecuación haciendo $\frac{D}{P} = K$ tendremos la empleada por nosotros eliminando P_m .

En dicha fórmula P_m representa el peso molecular que se quiere determinar, C la constante correspondiente al líquido disolvente y grupo de cuerpos á que pertenece el disuelto, P el tanto por ciento del cuerpo en disolución y D el descenso del punto de congelación del soluto en grados centígrados.

ta, que se determina mediante una sola experiencia, como ya hemos dicho y se expone en la pág. 288 con más detalles.

Muchos cuerpos se combinan con el ácido acético, como por ejemplo los amoniacos compuestos y los alcalóides; pero de esto no resulta error, porque la acción química es análoga á la hidratación de los cuerpos que se disuelven en el agua, y no impide obtener el descenso molecular real.

Para demostrar hasta que punto son exactos los resultados obtenidos por este método, vamos á citar algunas de las experiencias efectuadas por *RAOULT*, pero haciendo uso para los cálculos de datos suministrados por *RÜDORFF*, y si llegamos así á las mismas conclusiones que él, no cabe duda acerca de la exactitud de las mismas, puesto que este último sabio no sospechó siquiera que sus datos podrían servir de base para la determinación de los pesos moleculares.

Los resultados obtenidos por *RAOULT* operando sobre el éter que es, soluble en el agua, en el benceno y en el ácido etanóico, son las siguientes:

Un peso $P=4^{\text{gm}},47$ de éter, disuelto en 100^{gm} de agua pura, producen un descenso del punto de congelación $D=1^{\circ}05$.

El coeficiente de descenso aproximado $\left(\frac{D}{P} = K\right)$ es pues $\frac{1^{\circ}05}{4^{\circ}47} = \text{á } 0^{\circ}235 = K$.

Si ahora aplicamos la fórmula $P_m = \frac{19^{\circ}2}{K}$ que es la de las sustancias orgánicas disueltas en el agua, se obtiene para valor del peso molecular $P_m = \frac{19^{\circ}2}{0^{\circ}235} = 81^{\circ}7$ (1).

Si efectuamos otra experiencia empleando como disolvente el benceno, obtendremos el siguiente resultado.

Un peso $P=2^{\text{gr}},721$ de éter se disuelve en 100^{gr} de bencina y el descenso del punto de congelación es igual á $1^{\circ},826$. El

(1) Según *Lassar-Cohn* la constante es en este caso $18^{\circ}9$.

coeficiente de descenso aproximado es, por tanto, igual á $\frac{1'826}{2'721}=0'671$.

Y aplicando la fórmula correspondiente al caso actual y á todos los en que se emplea el mismo disolvente, $(P_m = \frac{49}{K})$, obtendremos la cantidad 73 para peso molecular del éter.

Y por último: operando en el ácido etanóico ó acético y empleando la fórmula apropiada $P_m = \frac{39}{K}$, el peso molecular (P_m) resulta igual á 73'6.

Estas determinaciones aproximadas hechas con distintos disolventes, muestran que el peso molecular del éter es muy próximo á los números 82, 73 y 74.

La fórmula del eter establecida por consideraciones químicas es $C_4H_{10}O=74$; luego la última de las cantidades halladas por el procedimiento cryscópico es la verdadera, y su fórmula en átomos $C_4H_{10}O$.

A continuación ponemos los valores de la constante (C) del descenso molecular en el punto de congelación de los disolventes más generalmente empleados en cryscopia, producido por la influencia de las substancias orgánicas en disolución.

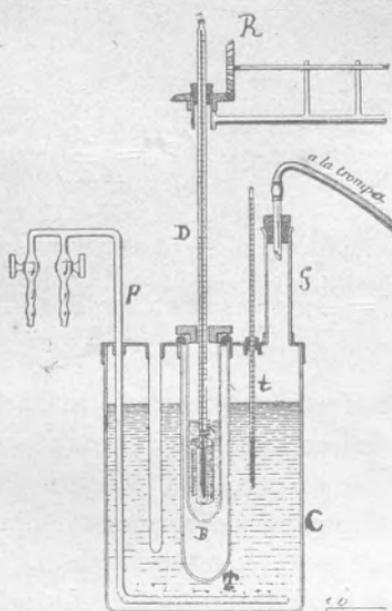
Benceno.	49	Difenilamina.	88
Ac. acético glacial. . .	39	Naftaleno.	69
Nitrobenceno.	71	Naftilamina.	78
Fenol ordinario. . . .	74	Ac. palmitico.	44
Agua.	18'9	Toluidina. p.	51
Ac. acético ordinario. .	27'7	Timol.	92

(LASSAR-COHN pág. 82).

El aparato empleado por RAOULT (*Fig. 22*), (1) se compone de un productor de frío ó congelador, un termómetro dividido en centésimas de grado, que sirve de agitador automático, y de un vaso receptor conteniendo la substancia en solución.

(1) Además del aparato de RAOULT se conocen otros muchos ideados respectivamente por HOLLEMANN (Ber. 21, 860). HENTSCHEL (Z. physik. Ch. 2,964). BECKMANN (Z. physik. Chem. 2,638) EYKMAN (Z. physik. Ch. 2,964) KLOBUKOW, etc.

El congelador (C) se compone de un recipiente de vidrio herméticamente cerrado conteniendo sulfuro de carbono. En su parte central lleva un tubo ancho



(Fig. 22).

enfria también más ó menos el resto de la masa líquida, los tubos, y el líquido crioscópico. Regulando la corriente de aire se llega á obtener la temperatura que se desea.

El agitador mecánico se compone de una rueda que se puede mover á mano, y que mediante un sistema de engranajes R hace que se mueva circularmente el termómetro D dentro del líquido con que se opera.

Suele adaptarse al termómetro en la parte inferior un cilindro de tela metálica de platino, para favorecer la agitación de la masa líquida.

El modo operatorio es muy sencillo. Si el disolvente empleado es el benceno, por ejemplo, se introduce primero en el tubo ancho ó probeta central (B), un peso conocido de este líquido, se coloca, mediante un tapón de goma horadado, el termómetro (t) del congelador en su sitio correspondiente, y por fin se adapta el termómetro D al agitador.

Se hace entonces pasar la corriente de aire, hasta llegar á una temperatura uno ó dos grados más baja que el punto de congelación de dicho líquido. Este llega á estar en sobrefusión, es decir, á permanecer líquido á una temperatura más baja que la de su congelación; pero en un momento dado aparecen los cristales, y el termómetro asciende rápidamente y se fija durante dos ó tres minutos. En este momento es cuando se observa la temperatura de congelación de la bencina ó del disolvente empleado, y se anota. Si el estado de sobrefusión se prolongara, bastaría para que cesase, introducir con un hilo de platino un cristal de benceno.

centralmente cerrado conteniendo sulfuro de carbono. En su parte central lleva un tubo ancho T también de vidrio, dentro del cual hay otro más pequeño y de menor diámetro (B), que contiene el líquido crioscópico con un peso conocido en solución de las substancias con que se opera. El recipiente exterior C conteniendo sulfuro de carbono, tiene dos tubuladuras, una (F) que llega hasta el fondo y está destinada á la distribución del aire y del sulfuro de carbono, y la otra G se une á la trompa para absorber los vapores de éste. Según la rapidez de la corriente de aire que se hace pasar por el aparato, se evapora más ó menos sulfuro de carbono, que

Hecho todo lo que antecede, se practica una operación igual con la disolución, conteniendo un peso conocido de la substancia en 100 gramos del autedicho benceno, y el punto de solidificación será ahora inferior al anterior. Con la diferencia D , y el peso P de la substancia disuelta, obtendremos el coeficiente $K = \frac{D}{P}$ y siendo la constante 49 para el disolvente empleado, hallaremos el peso molecular P_m , aplicando la fórmula ya conocida que hemos dicho antes

$$P_m = \frac{49}{K}$$

La bencina ó benceno no puede ser utilizado en todos los casos, sobre todo si los cuerpos son de función alcohólica ó fenólica. El ácido acético ó etánico es el preferido para las substancias orgánicas.

A continuación ponemos los coeficientes de descenso en el agua de algunos compuestos, y los valores de las constantes para diferentes substancias minerales ó inorgánicas.

Coeficientes de descenso en el agua.

Alcohol,.....	0'400	Acido sulfúrico.....	0'388
Ácido acético.....	0'324	Sulfato amónico.....	0'316
Acido tartárico.....	0'132	Cromato potásico.....	0'203
Sacarosa.....	0'057	Carbonato potásico.....	0'291
Hidrato sódico.....	0'852	Cloruro de bario.....	0'215
Acido clorhídrico.....	0'976	Cloruro de calcio.....	0'415
Cloruro de sodio.....	0'587	Cloruro de estroncio.....	0'285
Cloruro de potasio.....	0'458	Cloruro de manganeso.....	0'358
Cloruro de amonio.....	0'646	Cloruro cúprico.....	0'338
Ioduro de potasio.....	0'210	Nitrato estroncio.....	0'209
Acido nítrico.....	0'547	Nitrato cálcico.....	0'276
Nitrato de sodio.....	0'408	Acetato cálcico.....	0'288
Nitrato de amonio.....	0'426		
Nitrato de plata.....	0'201		
Nitrato de sodio.....	0'430		

Los valores de la constante C para las sales inorgánicas disueltas en el agua son los siguientes.

Para todas las sales monovalentes con ácidos monometálicos (ClH , BrH , IH , NO_2H , etc.)

$$C = 34'1 \text{ á } 34'9$$

Para todas las sales neutras de metales monovalentes con ácidos dímetálicos (SO_4H_2 , CrO_4H_2 , CO_3H_2).

$$C = 39'8$$

Para todas las sales de metales divalentes con ácidos monometálicos fuertes (ClH , NO_2H , etc.)

$$C = 45'2$$

Para todas las sales de metales divalentes con ácidos dimetálicos fuertes, tales como el sulfato magnésico, el cromato, etc.

$$C = 17$$

Para los cloruros y los nitratos de metales del grupo de aluminio

$$C = 130$$

Nosotros operando por el *procedimiento capilarimétrico* y el *cryoscópico*, hemos determinado los pesos moleculares de los cloruros, bromuros y ioduros alcalinos, resultando números muy próximos á los obtenidos por RAOULT mediante la fórmula $P_m = \frac{34.6}{K}$ que corresponde á todas las sales de *metales monovalentes con ácidos monobásicos*, disueltas en el agua (1).

Los dos sabios PATERNÓ y NASINI profesores de Química en Roma y Pádua respectivamente, han hecho investigaciones interesantísimas que prueban *que la cryoscopia se puede emplear para la determinación de la magnitud molecular de los elementos*. Operando con el azufre disuelto en benceno, han hallado para dicho cuerpo simple la fórmula molecular S_6 que corresponde á la densidad de su vapor á 500° próximamente. Para el bromo disuelto en agua y en ácido etanóico ó acético han encontrado la magnitud Br_2 , y para el iodo en solución bencénica muy diluida también I_2 . Con las soluciones acéticas de este último elemento han obtenido un peso molecular I_2 y I . La primera fórmula corresponde á la densidad del vapor de iodo á 600° , y la segunda á 1500° .—Algunos ensayos hechos con soluciones bencénicas de fósforo, les han conducido á admitir la existencia de moléculas P_4 y P_2 , como las encontradas por MEYER al determinar la densidad del vapor de este elemento á una alta temperatura.

El procedimiento cryoscópico puede aplicarse también para determinar la *cuantivalencia ó dinamicidad de los metales y la basicidad de los ácidos*, con cuyos datos la fórmula química de cualquiera compuesto resulta perfectamente determinada.

Sabemos que el descenso molecular de una sal con ácido monobásico fuerte, disuelta en el agua, varía con la valencia del

(1) Véase *Ann. de Chim. et de Pys.* (6), t. VII, p. 289 (1866).

metal, siendo próximo á 35 cuando este es *monovalente*, y á 45 cuando es *divalente*.

Representado por E el peso de la sal que contiene un equivalente del ácido, y por P_m el peso molecular, si el metal es *monodínamo*, E será igual á P_m ; y si es *didinamo*, el peso de la sal con que se opera será $\frac{1}{2} P_m$.

De aquí se infiere, que el descenso molecular ($P_m \times K$) será en el primer caso (cuando el metal es *monodínamo*) igual á 35; y en el segundo, es decir, cuando es *divalente* ó *didinamo*, igual á $\frac{45}{2} = 22'5$, que es precisamente el que corresponde al peso de la sal empleada, es decir, á $\frac{1}{2} P_m$.

De modo, que si se quiere determinar la valencia de un metal, se disuelve el nitrato de este cuerpo en el agua, se determina su coeficiente de descenso en el origen, se multiplica este por el peso de la sal que contiene un equivalente del ácido, y según que se aproxime á 35 ó á 22'5, así el P_m del nitrato será igual á E (equivalente), ó á 2 E (dos veces el equivalente) y el metal será *monodínamo* ó *didinamo*.

Vamos á poner un ejemplo para aclarar más estas ideas.

Si quisiéramos determinar la valencia del metal *estroncio*, lo primero que haríamos sería hallar el coeficiente de descenso (K) del *nitrato* de este cuerpo, que sería igual á 0'209.

Por otra parte averiguaríamos cual es el peso de la sal (E) que encierra un equivalente de ácido nítrico, y hallaríamos la cantidad $105'5 = \frac{1}{2} P_m$.

Y después multiplicando estos dos números, obtendríamos el descenso molecular D_m que nos sirve para resolver el problema.

En efecto:

$$D_m = 0'209 \times 105'5 = 22'05$$

y vemos que este número es más próximo á 22'5 que á 35, luego la molécula de nitrato de estroncio contiene un peso de ácido igual á 2 E, ó lo que es lo mismo, *el metal es divalente*.

Si quisiéramos determinar la basicidad de un ácido empleando este procedimiento y el agua como disolvente, el problema se resuelve con suma facilidad.

Sabemos que el descenso $K \times P_m$ producido por la molécula de una sal alcalina disuelta en el agua, es 35; que para las formadas por ácidos bibásicos es 41; y, por último, que para las constituidas por ácidos tribásicos ó tetrabásicos es 45.

Representando por E el peso de la sal que encierra un equivalente del metal alcalino, es evidente que siendo el ácido monobásico, $D_m = K \times P_m = 35$.

Si el ácido es bibásico $E = \frac{1}{2} P_m$, y, por tanto, $D_m = K \times P_m = 20.5$.

Y por último: si el ácido es tribásico $E = \frac{1}{3} P_m$ y $D_m = K \times P_m = 15$.

Ahora para determinar la basicidad de un ácido, se le hace pasar al estado de sal alcalina neutra, se la disuelve en el agua, se determina el coeficiente de descenso en el origen K, y se calcula el valor del producto $K \times E$.

Según que este se aproxima á 35, 20.5 ó 15, así el ácido que encierra es *monobásico*, *bibásico* ó *tribásico*.

Los resultados siempre son muy claros, y conformes con las fórmulas atómicas.

Algunas excepciones á las leyes de RAOULT se explican actualmente por la teoría de la disociación electrolítica de las sales, propuesta por el sábio sueco SOANTE ARRHENIUS, profesor en la Universidad de Stokolmo.

Acerca de estas excepciones han hecho estudios interesantísimos los Químicos italianos. E. Paternó, (1) Paternó y Montemartini, (2) Paternó, (3) Ampola y Carlinfanti, (4) Ferratini y

(1) Gazz. chim. Ital. vol. I, Fasc. v—1891.

(2) Gazz. chim. Ital. vol. II, Fasc. III—1894.

(3) Gazz. chim. Ital. vol. II, Fasc. I 1896: Ib. vol. II, Fasc. IV—1896.

(4) Gazz. chim. Ital., vol. II, Fasc. I—1896.

Garelli, (1) Garelli, (2) Garelli y Montanari, (3) y A. Ghira, (4) y otros.

Procedimiento fundado en el descenso de la tensión de los vapores de las soluciones (5).

Después de los estudios de BABO en 1848, los de WÜLLNER en 1857, los de RAOULT en 1887, y los posteriores de VANT'HOFF se han establecido los siguientes principios de Físicoquímica.

1.º—*La tensión del vapor de un líquido volátil disminuye siempre que se disuelve en él un cuerpo fijo* (BABO).

2.º—*La disminución de la tensión es proporcional al peso del cuerpo disuelto* (WÜLLNER).

3.º—*Para cantidades iguales de diferentes substancias disueltas en el mismo peso de un disolvente, las variaciones de tensión del vapor son inversamente proporcionales á los pesos moleculares de los cuerpos en solución* (F. M. RAOULT).

Según las leyes antedichas, las soluciones poseen una tensión de vapor (F') menor que la del disolvente puro (F) y aquellas hierven, por tanto, á una temperatura más alta que este último.

Además el descenso relativo de la tensión del vapor $F - F'$ es proporcional á la concentración, desde 5 hasta 20 por 100 de substancia disuelta.

Y así resulta, que si P es el peso del cuerpo fijo disuelto en 100 gramos de un líquido volátil, y P_m el peso molecular, se tendrá.

$$\frac{F - F'}{F} \times \frac{P_m}{P} = C$$

(1) Gazz. chim. Ital., XXII, II, pág. 245.—Ibi, XXIII, I, pág. 442.

(2) Gazz. chim. Ital., XXIII, pág. 354 y XXIV, II, pág. 442.

(3) Gazz. chim. Ital., XXIV, II, pág. 354 y XXIV, II, pág. 442.

(4) Gazz. chim. Ital., vol. II, Fasc. XII—1896.

(5) El sábio Químico francés MR. A. BÉHAL en su *Traité de Chimie Organique*, t. I, pág. 75.—1896, llama *tonometría* á la parte de la Físicoquímica que se ocupa de esta clase de estudios; pero dicho nombre propuesto por DR VRIES, se aplica ya para designar el estudio teórico de la fuerza osmósica y el de los procedimientos para medirla. Nosotros, por tanto, no aceptamos el nombre propuesto por MR. BÉHAL porque originaría confusión.

De donde
$$P_m = C \times \frac{FP}{F - F'}$$

La cantidad C representa el descenso molecular de la tensión del vapor, ó lo que es lo mismo, la disminución de la tensión producida por una molécula de la substancia fija disuelta en 100 gramos del disolvente.

Y como para un líquido determinado la cantidad C es una constante, P es el peso conocido del cuerpo, y F y F' son mensurables directamente, el valor de P_m es muy fácil de determinar.

Las constantes C de diversos líquidos, determinadas por **RAOULT**, son las siguientes:

Benceno.	0'795
Éter (etano-oxi-etano).. . . .	0'770
Alcohol etílico (etanol).	0'465
Ketona.	0'590
Agua.	0'185
Acido fórmico ó metanóico.. . .	0'713
Acido acético ó etanóico.. . . .	0'978

Este procedimiento, por lo tanto, sólo nos obliga á determinar las tensiones F y F' .

Practicamente se emplea el procedimiento general. Basta introducir una cantidad de la disolución en un tubo barométrico, y apreciar la tensión por el descenso del nivel del mercurio (**E. BECKMANN**).

Y por las tablas especiales hechas con gran exactitud por **REGNAULT** conocemos las tensiones, á diferentes temperaturas, de los vapores de los disolventes ordinarios; pero es mejor determinar á la vez la tensión del disolvente y de la solución que se estudia. De este modo se evitan los errores por variaciones de presión, que hay que tener muy en cuenta.

Se puede hallar también F y F' dejando evaporar en un recipiente vacío, á la misma temperatura, pesos conocidos del disolvente y de la solución. Las cantidades evaporadas son proporcionales á las tensiones de los vapores correspondientes, y aquellas se determinan por lo que han disminuido los pesos de los líquidos.

En 1889 WILL y BREDIG aplicando con gran acierto el teorema que dice, *la tensión de un vapor es igual en los gases que en el vacío*, presentaron á *La Sociedad Química Alemana* un procedimiento para hallar el peso molecular de los cuerpos, fundado en la disminución de la tensión de los vapores, *determinada comparando la evaporación de un líquido al estado de pureza, y la del mismo conteniendo una substancia fija.*

Los autores usaban alcohol absoluto, y efectuaban la operación haciendo pasar lentamente una corriente de aire por dos tubos de LIEBIG, de los cuales uno contenía alcohol puro, y el otro la solución de la substancia.

Entrambos se introducían en un baño de agua de 10 á 12°. La corriente de aire la regulaban de modo que sólo pasaba un litro por hora durante las 24 que duraba la experiencia, y pesaban los tubos antes y después de la operación.

Para tener ahora el peso molecular, basta hacer uso de la fórmula de RAOULT ya conocida.

Si P_m es el peso molecular de la substancia, P' el del disolvente, P el peso en gramos de la substancia disuelta en 100 de dicho disolvente, d' la pérdida de peso del tubo de LIEBIG que contiene la disolución, y d la del que tiene el disolvente puro, tendremos

$$P_m = \frac{P'P}{100} \cdot \frac{f'}{f-f'}$$

Pero como $\frac{f'}{f-f'} = \frac{d'}{d}$

tendremos $P_m = \frac{P'P}{100} \times \frac{d'}{d}$

Y siendo el alcohol el disolvente, cuyo peso molecular P_m es igual á 46, tendremos

$$P_m = \frac{46 P'}{100} \times \frac{d'}{d} = 0,46 P' \frac{d'}{d}$$

Siendo conocidos P' , d' y d , la solución del problema es muy fácil (1).

(1) Ber. 22, 1084 y 25, 1491.

Ebulliometria.—Procedimiento ebulliométrico para la determinación de los pesos moleculares.—La EBULLIOMETRÍA puede definirse, como la CRYOSCOPIA, diciendo *que es una parte de la Fisicoquímica que estudia las variaciones en el punto de ebullición de los líquidos disolventes por influencia de las sustancias disueltas, y da á conocer las interesantes aplicaciones que podemos hacer de los principios establecidos. Entre estas aplicaciones se halla la que sirve para determinar los pesos moleculares de los cuerpos solubles fijos ó poco volátiles, cuyo procedimiento denominado EBULLIOMÉTRICO estudiamos á continuación.*

Como consecuencia de los trabajos ya citados de RAOULT, BABO WÜLLNER, y otros no menos importantes de SOANTE ARRENIUS de Upsala, se ha introducido en la ciencia un nuevo procedimiento para la determinación de los pesos moleculares, muy sencillo y exacto, fundado en el ascenso que experimenta el punto de ebullición de un líquido cuando se disuelve en el un cuerpo fijo.

Se considera como cuerpos fijos á todos los que tienen un punto de ebullición superior en 120° al del disolvente.

El ascenso citado en el punto de ebullición es para un mismo líquido proporcional al peso de la substancia disuelta; y cuando se disuelve una molécula del cuerpo fijo en 100 gramos del disolvente, la elevación en el punto de ebullición es constante (C) para cada líquido, cualquiera que sea la naturaleza del cuerpo disuelto.

De donde se infiere, que si se disuelve un peso P del cuerpo, en otro P' del disolvente, y se mide el ascenso del punto de ebullición $t_1 - t$ de esta disolución, comparado con el del disolvente puro, siendo t_1 la temperatura de ebullición de la disolución y t la del disolvente, se podrá determinar el peso molecular P_m del cuerpo disuelto por la fórmula siguiente:

$$P_m = 100 C \frac{P}{P' (t_1 - t)} \quad (1)$$

(1) Por análogas consideraciones á las que hemos hecho al estudiar el procedimiento cryoscópico, podríamos emplear la fórmula $P_m = \frac{C}{K}$ en la que P_m represente el peso molecular, C la constante de ascenso molecular en el punto de ebullición de los diferentes líquidos disolventes, y K el coeficiente de ascenso en el punto de ebullición del disolvente por la influencia de la substancia disuelta.

Los valores de C para diferentes líquidos son los siguientes, consignados en la página 88 del *Manual práctico de Química Orgánica* de LASSAR COHN (1).

Acido metanóico ó acético (glacial)	25'3
Ketóna.	16'7
Anilina.	32'2
Benceno.. . . .	26'7
Bisulfuro de carbono.	23'7
Cloroformo.. . . .	36'6
Alcohol etílico (etanol).	11'5
Eter etílico (etano-oxi-etano).	21'1
Alcohol metílico (metanol).	9'2
Acido fénico.	30'4
Agua. , ,	5'2

Los aparatos que se emplean para la determinación de los pesos moleculares por este procedimiento, son los *ebulliómetros* ó *ebullioscopios*, de los cuales el más conocido es el de RAOULT, pero nosotros vamos á describir el de BECKMAN, representado por la (*Fig. 23*) y después diremos dos palabras acerca del de RAOULT.

El ebulliómetro de BECKMANN consta de un vaso de vidrio (A), en cuyo fondo tiene soldado un hilo grueso de platino.

Este vaso es de 200 cm³ de capacidad, y tiene en su parte superior tres tubuladuras. Por una de las laterales penetra un termómetro (T) muy sensible, dividido en centésimas de grado; por la central, que es más corta, penetra un tubo (D) estirado en punta encorvada por su parte inferior, que llega hasta el fondo del vaso y que á cierta altura tiene un orificio lateral; la otra tubuladura G, que es la más larga, está cerrada con un tapón de cauchú.

El tubo central va unido mediante un tapón á una esfera (E) de condensación SOXHLWT, que hace refluir al vaso los vapores condensados en ella. Y en la parte superior de esta esfera hay un tubo (t) de vidrio lleno de amianto.

Y asimismo podríamos utilizar la fórmula $P_m = C \frac{P}{t_1 - t}$ en la que C es la *constante de elevación molecular* en el punto de ebullición de cada líquido disolvente y grupo de cuerpos á que pertenece el disuelto: esto es, la elevación constante del punto de ebullición de un líquido cuando se disuelve en 100 gramos de él una molecula de un cuerpo fijo ó poco volátil; P el peso del cuerpo disuelto en 100 gramos del disolvente y $t_1 - t$ el ascenso en grados centígrados observado en su punto de ebullición.

(1) A Laboratory Manual of Organic Chemistry by Dr. LASSAR-COHN translated from the second german edition by ALEXANDER SMITH-LONDON, —1896.

El vaso inferior se envuelve en una especie de manguito M de tela de amianto, y se coloca sobre una lámina L de esta substancia, colocada encima de otra de tierra refractaria sostenida por un pie P, dispuesto para colocar debajo un mechero de gas.



(Fig. 23)

Se pone después en el mismo vaso, mediante una pipeta, un peso ó volumen conocido del disolvente que va á emplearse, (100 cm³ por ejemplo), se adaptan bien todas las piezas del aparato, se rodea el vaso con la tela de amianto, y se procede á la calefacción, haciendo pasar agua por las paredes del refrigerante (E) para que se condensen los vapores producidos en el vaso.

Se observa el termómetro, cuyo depósito ha de estar introducido en el líquido, hasta que su temperatura se fije, para lo cual se necesitan por lo menos de 30 á 40 minutos. Se mira con un antejo de minuto en minuto la columna termométrica, hasta que permanezca fija, en plena ebullición del líquido, 5 minutos; y esta es la temperatura de ebullición del disolvente.

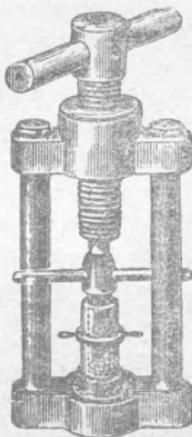
Se deja enfriar un poco, y se introduce después por la abertura lateral (G), provista de un tapón de goma, una corta cantidad del cuerpo cuyo peso molecular se determina.

Si fuese líquido se introduce con una pipeta gradua-

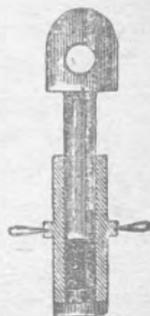
Para realizar una experiencia con el aparato, se introducen primero en el vaso tritubulado esferitas de vidrio en cantidad tal que formen una capa de 2 centímetros de altura. El objeto de estas, como el del alambre de platino, es regularizar la ebullición.

Se pone después en el mismo vaso, mediante una pipeta, un peso ó volumen conocido del disolvente que va á emplearse, (100 cm³ por ejemplo), se adaptan bien todas las piezas del aparato, se rodea el vaso con la tela de amianto, y se procede á la calefacción, haciendo pasar agua por las paredes del refrigerante (E) para que se condensen los vapores producidos en el vaso.

Se observa el termómetro, cuyo depósito ha de estar introducido en el líquido, hasta que su temperatura



(Fig. 24)



(Fig. 25)

da y si fuese sólido se le da la forma de una pastilla comprimida, mediante la prensa de GERNHARDT, representada por las *Figs. 24 y 25* (1) se continua después la ebullición como antes hasta que se fije de nuevo, la temperatura, y se anota.

Si se resta del número que indica el nuevo punto de ebullición del líquido, el que tenía antes cuando era puro, la diferencia $t_1 - t$ es la elevación experimentada por ϱ quel, y siendo C la constante de elevación molecular del disolvente, P el peso del cuerpo disuelto, y P' el del disolvente, se tendrá el peso molecular sustituyendo las letras por sus valores respectivos, mediante la fórmula

$$P_m = 100 C \frac{P}{P' (t_1 - t)}$$

SAKURAI ha modificado el ebuliómetro de BECKMANN, dirigiendo por medio de un sencillo aparato una corriente de vapor en el líquido hirviendo, determinándose así con gran exactitud el punto de ebullición (2) (3).

El ebuliómetro de RAOULT está formado esencialmente de un tubo de vidrio ó probeta, de forma parecida á una campana para recoger gases, de 170 mm. de longitud y 45 de diámetro, y provisto de un tapón con tres agujeros.

Por el orificio central de éste pasa otro tubo de vidrio de menor diámetro, cerrado en su parte inferior, que descende hasta dos centímetros del fondo de la probeta, y contiene un poco de mercurio. Este tubo recubre el termómetro de precisión, dividido en centésimas de grado destinado á medir la temperatura de ebullición del líquido. Una de las otras dos aberturas del tapón da paso á un tubo encorvado, unido con un refrigerante, y el tercer orificio sirve para introducir la substancia cuyo peso molecular se busca.

Procedimiento para la determinación de los pesos moleculares fundado en la presión osmósica.—Recientemente se ha utilizado en la ciencia química un nuevo procedimiento físico para la determinación de los pesos moleculares, fundado en la ley de VAN T. HOFF, referente á las soluciones *isotónicas*, ó que presentan la misma presión osmósica. Pues si

(1) La figura 25 representa una sección del cilindro compresor de la prensa del Dr. GERNHARDT.

(2) *Chemiker-Zeitung*, n.º 103.—24 Diciembre 1892.—*Chemische Repert.*—Año XXIII --Vol. I,

(3) Un trabajo interesantísimo acerca de la influencia de la presión en las determinaciones del punto de ebullición, realizado por el Químico GIULIO BARONI, puede verse en la *Gazz. Chim. Ital.*—Vol. I. Fasc. III.—1893. Y las experiencias de ROLOFF *Chem. XI. Band I, Heft 8. 7.*

tenemos una solución de un cuerpo cuyo peso molecular P_m es desconocido, y la diluimos hasta que su presión osmótica a la misma temperatura sea idéntica a la de otras conteniendo cierta cantidad de una substancia cuyo peso molecular es conocido, la razón entre los pesos de los sólidos disueltos en un litro de cada una, es la misma que la de sus pesos moleculares respectivos.

Si, por ejemplo, tenemos dos soluciones isotónicas en condiciones físicas idénticas, una conteniendo 1 gramo de azúcar, y otra 1'5 gramos del cuerpo cuyo peso molecular (P_m) es desconocido, siendo 342 el de aquella substancia, tendremos

$$342 : P_m :: 1 : 1'5$$

De donde $P_m = 342 \times 1'5$ (1).

El aparato necesario para la medida de la presión osmótica es el representado por la fig. 28.

El punto de partida de este procedimiento ha sido los trabajos de VRIES (2), reproduciendo en 1883 algunas experiencias de PRINGSHEIM efectuadas con células vegetales en 1854; las de TRAUBE (3) y PFEFFER (4), y posteriormente las de VAN T'HOFF (5), GOUY y CHAPERON (6), PLANCK (7), TAMMANN (8), SOANTE ARRHENIUS (9), PUPIN (10), BREDIG (11), PICKERING (12), BOLTZMANN (13),

(1) Por este procedimiento se han determinado recientemente los pesos moleculares de la goma arábica, las dextrinas, etc. por C. E. LINEBARGER Molecular Masses of Dextrin and Gum Arabic as determined by their Osmotic Pressures—Amer. Jour. Scient. (3). 43, 426.--428.

(2) *Pringsheim's Jahrbücher*, t. XIV, 1883 (Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft) y *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. II. p. 415 (Osmotische Versuche).

(3) *Archiv. f. Anatomie und Physiologie*, 1867, pág. 87.

(4) *Osmotische Untersuchungen*.—Leipzig.—1877.

(5) *Archiv. néerl.*, XX, 1885 y *Z. f. phys. Chem.* I. 1887, pág. 481.

(6) *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, CV. 1887, pág. 577.

(7) *Z. f. phys. Chem.* VI, 1890, pág. 187.

(8) *Z. f. phys. Chem.* II, 1888, pág. 512.

(9) *Z. f. phys. Chem.* III, 1889, pág. 115.

(10) *Inaugural Dissertation*.—Berlin.—1889.

(11) *Z. f. phys. chem.* IV, 1889, pág. 444.

(12) *Phyl. Mag.* XXIX, pág. 490.

(13) *Z. f. phys. Chem.* VI, 1890, pág. 474.

R. NASINI (1), NACCARI (2) MAGNANINI (3), MOORE (4) y MOUTON (5).

Los cuerpos al estado de solución diluida presentan todos los caracteres de los cuerpos gaseosos. Las leyes de BOYLE, GAY-LUSSAC y AVOGRADO son aplicables á las substancias contenidas en dichas soluciones.

Las presiones que ejercen los gases, atribuidas al choque de las partículas gaseosas sobre las paredes de los recipientes que los contienen, son de todo en todo comparables á las producidas en los fenómenos osmóticos por las substancias disueltas.

La presión osmótica de una solución diluida es, según VAN T'HOFF, la misma que ejercería la substancia disuelta si fuera gaseosa, y estuviese contenida en un espacio igual al volúmen ocupado por la solución.

Pero esta gran analogía sólo se hace evidente en condiciones determinadas.

La observación diaria nos enseña, que si una planta cortada se abandona en contacto del aire, pierde su rigidez y disminuye de volumen; pero si no ha pasado mucho tiempo y se pone en contacto con el agua, esta adquiere otra vez su turgencia primitiva, lo cual es debido á la presión interna que desenvuelve el protoplasma sobre las paredes celulares que le contienen. Este protoplasma está contenido en un saco de paredes elásticas, dentro de la célula á que pertenece, sin tener con ella punto ninguno de unión. Cuando la planta se deseca, pierde su agua y se contrae; y por el contrario, en presencia del agua aumenta de volumen llenando toda la célula (*Figs. 26 y 27*). Si la introducimos en una solución salina pasa sólo el agua pura, pero

(1) Gazz. Chim. Ital., XX, 205,

(2) Rendiconti. Ac. Lincei, 1883, I, Sem. pág. 237 y II. Sem. pág. 133.

(3) Rendiconti. Acc. Lincei, 1893, I. Sem. pág. 227 y Gazz Chim. Vol. XXIV, 1894.—Vol. I pág. 81.

(4) Phyl. Mag, XXXVIII, 1894, 279.

(5) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de París, t. CXXV, n.º 9, 1897



(Fig. 26)



(Fig. 27)

no las sales disueltas; y esta propiedad de la cubierta protoplásmica se llama *semipermeabilidad*.

El aumento de volumen del saco que envuelve el protoplasma, depende de una cierta atracción de este sobre el agua exterior ejercida por las sales, azúca-

res, etc., que contiene; fuerza que se puede medir por una columna de líquido que representa así la llamada *presión osmótica*.

Y como el valor de la presión osmótica está ligado con los pesos moleculares por una fórmula muy sencilla, DE VRIES ha dado á conocer el procedimiento interesantísimo para determinar estos pesos, al cual dió el nombre de *plasmolítico*, fundado en el empleo de células vivientes (1).

Haciendo experiencias con las células de *Tradescantia discolor*, empleando soluciones de nitrato sódico cada vez más concentradas, observó que llega un momento en que el saco protoplásmico empieza á separarse de la célula y á contraerse. En este momento, dice, que la solución del nitrato sódico comienza á quitar agua al jugo protoplásmico, y que es precisamente el en que la fuerza osmótica ó la atracción entre el agua y la sal disuelta, es igual, ó un poco mayor que la del protoplasma sobre el mismo líquido.

Observando con el microscópio pudo determinar con exactitud este momento de equilibrio en que hay, como asegura DE VRIES, *isotonía*. Y operando con soluciones de otras sales y concentraciones diferentes, en las mismas condiciones físicas, obtuvo una serie de soluciones isotónicas: es decir, iguales desde el punto de vista de su fuerza osmótica. Y como la experiencia demuestra que estas soluciones encierran cantidades de sales proporcionales á sus pesos moleculares, se infiere que pue-

(1) Zeit fur phys. Chem, 11, 415.

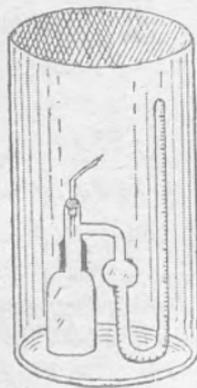
dan estos determinarse mediante la presión osmótica, como vamos á decir.

Los primeros trabajos fructíferos en este sentido se obtuvieron cuando se consiguió preparar membranas artificiales análogas á las que se hallan en el reino vegetal, dejando pasar el agua y no las sustancias disueltas: es decir, *semipermeables*.

En 1867 TRAUBE fué el primero que preparó estas membranas precipitando diferentes sustancias minerales en las extremidades de tubos de vidrio; pero PFEFFER es el que ha dado forma práctica á estos *septos ó diafragmas semipermeables*.

Se preparan con pequeñas vasijas porosas de la misma forma y substancia que tienen las usadas en las pilas eléctricas, pero con una pequeña abertura superior. Se lavan cuidadosamente con potasa y ácido clorhídrico, y después con agua.

Luego se forma su pared semipermeable manteniéndolas primero durante algunas horas en una solución al tres por ciento de sulfato de cobre, lavándolas después, y sumergiéndolas inmediatamente en otra solución igual de ferrocianuro potásico durante 24 horas, al cabo de las cuales se ha depositado el ferrocianuro de cobre, dándonos la célula dispuesta ya para los ensayos. Cuando se va á operar se llena uno de estos vasos ó células (*Fig. 28*) con la solución sometida á exámen, y se le adapta, masticándole bien, un tubo de vidrio con una tubuladura lateral en la que se fija un manómetro de mercurio que sirve para medir las presiones.



(Fig. 28)

La otra tubuladura se cierra con un tapón de caucho y con un tubo capilar de vidrio, fundido en el extremo.

Llenando uno de estos *septos* PFEFFER con una solución de azúcar, por ejemplo, y sumergiéndole en el agua, se observa al poco tiempo una presión interna que el manómetro señala, subiendo la columna mercurial á un valor máximo que depende de la presión y de la temperatura

á que se opera. Si esta última es constante, la presión osmótica es proporcional á la concentración de la solución (PFEFFER).

Una solución de azúcar al uno por ciento determina una presión de 49'6 á 50 centímetros de mercurio; y otra de nitro al mismo grado de concentración produce 3 atmósferas de presión á 0°.

La relación entre el grado de concentración de las soluciones y la presión que originan está sometida á la ley de BOYLE formulada para los gases. Con una solución, por ejemplo, al 1 por 100 de azúcar, se obtiene 51'5 centímetros de presión osmótica; y con otra al 2 llega á 101'6.

Con estas soluciones se comprueba también la ley de GAY-LUSSAC, pues la temperatura obra sobre la presión osmótica como sobre la fuerza elástica de los gases: esto es, *aumenta proporcionalmente á la temperatura y en la misma relación para todos los cuerpos disueltos.*

Esta relación tiene el mismo valor que el coeficiente admitido para los gases. Si se ha determinado la presión osmótica P á 0°, esta será á t° la siguiente:

$$P_t = P_0 (1 + 0,00367. t)$$

Se puede, por consiguiente, afirmar que la presión osmótica es proporcional á la temperatura absoluta.

Y se admite para las soluciones diluidas de los cuerpos la ecuación general de los gases

$$PV = RT$$

con la cual podemos determinar los pesos moleculares. Sólo debemos hallar antes la constante R para las soluciones.

Combinando la fórmula antedicha con la ley de AVOGADRO aplicada á las soluciones (1), refiriéndonos á cantidades de las sustancias disueltas expresadas en moléculas-gramos, tendremos para los pesos moleculares representados también en gramos, á

(1) La ley de AVOGADRO aplicada á las soluciones diluidas se puede formular del modo siguiente: *cantidades equimoleculares de las sustancias disueltas, ocupan el mismo volumen á igual temperatura y presión.*

la temperatura de 0° (273) y á la presión gaseosa ú osmósica de 76 cm de mercurio, que la constante R es igual á 84.500.

$$\text{De donde} \quad PV = 84500 t.$$

que como se vé es la misma constante de los gases.

En efecto: despejando R en la ecuación general $PV=RT$; tendremos que $R = \frac{PV}{T}$.

Y siendo $P=1033=76 \times 13,59$ (densidad del mercurio); $V=22330 = \frac{31,92}{0,001430}$ (Peso de 1cm^3 de $O = 0,001430$); y $T=0^{\circ}=273$ (temperatura absoluta); tendremos que

$$R = \frac{1033 \times 22330}{273} = 84500 \text{ (próximamente).}$$

Y siendo como hemos dicho antes

$$PV = 84500 \times T,$$

como V representa el volumen del peso molecular P_m en gramos, y este es igual á $\frac{P_m}{a}$ (donde a es el peso en gramos de la substancia disuelta en 1cm^3 de la solución), introduciendo en la ecuación todos los valores numéricos antedichos, tendremos

$$P. 13'59 \times \frac{P_m}{a} = 84500 (273+t)$$

en cuya ecuación hay las cuatro variables P , P_m , a y t , de las cuales se puede calcular una cualquiera, conocidas todas las demás.

De modo, que si se conoce la presión P , el peso en gramos de la substancia disuelta en 1cm^3 de la solución a , y la temperatura t , se puede calcular el peso molecular P_m de la substancia, del modo siguiente:

$$P_m = \frac{a. 84500 (273+t)}{P. 13,59} = \frac{a. 6218 (273+t)}{P}$$

Un ejemplo aclarará el empleo de esta fórmula.

Si una solución de azúcar al 1 por 100 nos da, como ha encontrado PFEFEEER, una presión P á 0° de 49,6 centímetros de mercurio; y el peso a del azúcar contenido en cada centímetro cúbico de dicha solución, es de $0\text{gm},01$; como la temperatura

absoluta á 0° es igual á 273°, encontraremos el peso molecular P_m del cuerpo disuelto introduciendo estos valores en la fórmula anterior.

$$\text{Así el } P_m = \frac{0,01 \times 6218 \times 273}{49'6} = 342'93$$

Y siendo la fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$, resulta que su peso molecular es en efecto 342 (C=12; H=1; O=16).

Procedimiento para la determinación de los pesos moleculares de los cuerpos líquidos mediante la tensión superficial.—Capilarimétrico.—Este procedimiento está fundado principalmente en los trabajos de EÖTVÖS (1), RAMSAY y SCHIELDS (2), DE VRIES (3), y VAN DER WAAL'S (4).

EN 1886 EÖTVÖS ha sido el primero que ha tratado de demostrar que los fenómenos de capilaridad pueden ser utilizados para la determinación de los pesos moleculares de los líquidos, pero se debe á RAMSAY y SCHIELDS el modo práctico de realizarlo, que es el que vamos á describir.

En principio consiste el procedimiento, en observar en el vacío á dos temperaturas diferentes la ascensión del líquido en un tubo capilar, y en determinar su densidad á estas mismas temperaturas.

La Física nos enseña, que cuando se introduce un tubo capilar en un líquido que le moja, se verifica el ascenso de este en dicho tubo, y RAMSAY ha encontrado una relación sencilla entre la tensión superficial del líquido y el peso molecular, que puede expresarse por la fórmula siguiente

$$P_m = \frac{K (t'-t)}{T_s V \frac{2}{3} - T_s' V' \frac{2}{3}}$$

en la que P_m es el peso molecular que se busca; K una constante, que determinada por la experiencia, es igual á 2'12; V y

(1) Wied, Ann., 27-452 y Ostwald (Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, página 1130).

(2) The Variation of Molecular Surface-Energie with Temperature by WILLIAM RAMSAY F. R. S and JOHN SCHIELDS.—1893.—London.—Revue générale des Sciences, 1894 p. 185.

(3) Disertación inaugural.—Amsterdam.—1893.

(4) Archives néerlandaises.—1894.

V' son los volúmenes ocupados por 1 gramo de substancia (volúmenes específicos) (1) á las temperaturas t y t' ; t' y t las temperaturas á que se miden T_s y V , T_s' y V' .

Y T_s y T_s' se determinan experimentalmente mediante la fórmula

$$T_s = \frac{1}{2} r g d$$

en la que T_s es la tensión superficial, r es el radio del tubo con que se opera, h es la altura de la columna líquida, g la intensidad de la gravedad, y d la densidad del líquido.

El modo operatorio es el siguiente: se mide la altura de ascensión del líquido en un tubo capilar de radio conocido, á dos temperaturas distintas t y t' , se determina la densidad d del líquido á estas mismas temperaturas, y se tienen los datos suficientes.

El aparato (*Fig. 29*) se compone de un tubo capilar A, unido á un flotador B dentro del cual se introduce un haz de



hilos de hierro (cuerdas de piano).

El tubo tiene un pequeño orificio en

su tercio inferior o y está abierto en su parte superior.

Se introduce este en otro tubo (*Fig. 28*) que se estira á la lámpara por uno de sus extremos D, y se deja abierto. Al otro extremo se suelda otro de menor diámetro C, que se cierra, y está destinado á contener el líquido sobre que se opera.

(1) El volumen específico de un gas es también el que tiene un gramo á 0° y 760 mm. Si se representa por p el peso de un centímetro cúbico del gas á 0° y 760 mm de presión, su volumen específico V_e será:

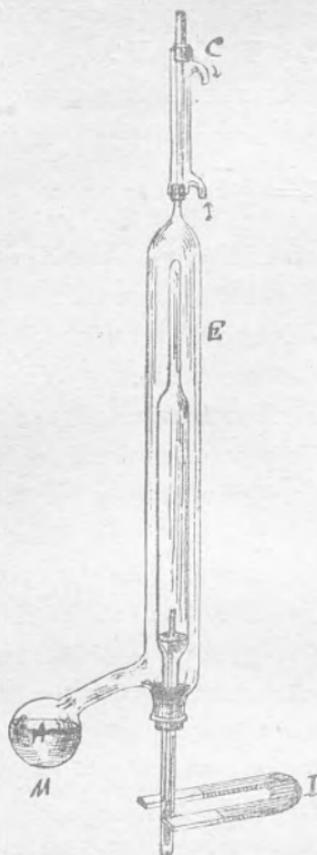
$$V_e = \frac{1}{p}$$

El volumen del hidrógeno, por ejemplo, es de 11.163'6, lo cual nos dice que 1 gramo á 0° y 760 mm, ocupa 11.163'6 cm^3 , ó sean 11^{lit.}1636. El volumen específico del aire es $\frac{1}{0'001296} = 733'3 \text{ cm}^3$; y el del oxígeno $\frac{1}{0'00143} = 699'4 \text{ cm}^3$.—Este dato es de grande importancia en Química.

Se hace el vacío en este tubo, ó se calienta el líquido si es volátil, para llenarle de vapores y se cierra entonces el extremo L. Se introducen los dos en otro tubo E (Fig. 29) que sirve de estufa á temperatura constante, comunicando por una parte con un matraz M productor del vapor, y por otra con un condensador C.



(Fig. 30).



(Fig. 31).

Se calienta el líquido A (sulfuro de carbono, alcohol absoluto, etc.), del matraz M, y cuando se ha establecido en todo el aparato el equilibrio de temperatura, se anota esta (t), se eleva el tubo capilar mediante un imán poderoso I, que actúa sobre el hilo de hierro del flotador, se determina mediante un catetómetro la

diferencia de nivel entre el líquido exterior y el que ha ascendido en el tubo capilar, y conociendo la densidad d del líquido se tienen todos los datos necesarios para calcular la tensión superficial T_s .

Se vuelve á comenzar la experiencia á temperatura diferente t' , y se obtiene un nuevo valor de la tensión superficial T'_s .

Se introducen estos valores en la fórmula, y se obtiene el peso molecular P_m .

En la práctica no se mide el radio del tubo. Se calcula operando á esta misma temperatura con un líquido de tensión superficial y densidad conocidas, y sabiendo el ascenso del líquido,

el valor de r es igual á $\frac{2T_s}{ghd}$

Por el procedimiento que acabamos de bosquejar, se ha adquirido el convencimiento de que las moléculas de los cuerpos al estado líquido ó disueltos permanecen sin condensarse, siempre que la substancia no contenga oxhidrilos alcohólicos ó ácidos.

El ácido sulfúrico, entre la temperatura ordinaria y 130°, tiene por fórmula $(\text{SO}_4\text{H}_2)_{23}$, es decir, que la molécula líquida presenta 23 unidades de combinación ó moléculas químicas. El ácido acético á 20° tiene por fórmula $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_4$, y el alcohol metílico á -89°,8 $(\text{CH}_4\text{O})_4$.

Hay otros procedimientos (muy pocos más) para determinar los pesos moleculares, entre los cuales merecen especial mención el de KÜSTER (1), fundado en la disminución de la solubilidad de una substancia á la que se agrega otra diferente. Y el de A. GUYE, profesor de Química en la Universidad de Ginebra (2), que sirve para hallar el peso molecular de los cuerpos el estado crítico. Basta saber las dos constantes críticas presión y temperatura, y la refracción específica R á una temperatura cualquiera, y el peso molecular P_m será

$$P_m = 1'8 \frac{K_c}{R}$$

La relación entre la temperatura crítica absoluta T_c y la presión crítica P_c expresada en atmósferas, está representada en la fórmula por K_c (coeficiente crítico de GUYE) (3).

Los resultados obtenidos con este procedimiento conducen á admitir que los hidrocarburos al estado crítico tienen el mismo peso molecular que en el gaseoso (4).

(1) Ber. 27-328

(2) Bull. Soc. Chim. 13, p. 34.

(3) La refracción específica R está representada por la cantidad $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2d} \times \frac{1}{d}$ en la cual n expresa el índice de refracción del cuerpo, medido á la misma temperatura que la densidad d con relación al agua.

La cantidad de 1,8 es una constante determinada mediante experiencias realizadas con más de 50 compuestos diversos.

(4) Los volúmenes atómicos y moleculares pueden servir también (como diremos en otro lugar de esta obra) para comprobar la magnitud de las moléculas.

Determinación de los pesos moleculares mediante procedimientos químicos.—Existen tres procedimientos principales de orden químico para la determinación del peso de las moléculas de los cuerpos.

Uno es el de la *adición*, otro es el de *sustitución*, y el tercero puede denominarse de las *transformaciones sucesivas*.

1.º—**Procedimiento de adición.**—La aplicación de este procedimiento resulta muy sencillo *cuando la substancia es un ácido ó una base. No se hace más que transformarla en una sal, y de la cantidad del metal combinado con el ácido ó de la cantidad de la base unida con un ácido mineral, se deduce el peso molecular.*

Varios ejemplos aclararán estas ideas.

Si quisieramos hallar el peso molecular del ácido láctico, preparemos la sal argéntica de este ácido (1), y mediante el análisis se averigüese la cantidad de plata que contiene.

Los resultados analíticos nos muestran, que dicha sal se halla formada de 54'8 por 100 de metal; y como el peso atómico de la plata es igual á 107'11 (H=1) ó 107'92 (O=16), se hallará el peso del resto de la molécula, que en el lactato argéntico está combinado con un átomo de plata, mediante la proporción siguiente.

$$54'8 : 100 - 54'8 :: 107'92 : x \quad (2)$$

De donde $x = 89$

Y suponiendo ahora que el ácido láctico tienen un solo átomo de hidrógeno básico ó sustituible por los metales, es evidente que en la sal analizada un átomo de plata habrá reemplazado á un átomo de hidrógeno, y, por lo tanto, el peso molecular del ácido láctico será igual á $89 + 1 = 90$.

Para la determinación del peso molecular de los ácidos polibásicos, se adopta el mismo procedimiento que para los monobásicos antes indicados; pero es preciso agregar al valor de x tantas veces el peso atómico del hidrógeno como basicidades tenga el ácido.

(1) Se prefieren las sales orgánicas porque se obtienen fácilmente puras, y en la mayor parte de los casos no contienen agua de cristalización.

(2) El término 100-54'8 representa el valor del residuo halogénico en 100 p.

Si la substancia fuese una base se la combina con un ácido, que generalmente es el clorhídrico, y sabiendo por la análisis la cantidad de ácido y de base que forman el cloruro, se hallará fácilmente el peso molecular de esta última estableciendo la proposición siguiente: tanto de ácido clorhídrico, es á tanto de base, como el peso molecular del ácido clorhídrico, es á x (peso molecular de la base).

Podemos también *determinar los pesos moleculares de ciertas bases precipitándolas al estado de cloroplatino.* Estas sales son del tipo cloroplatinato amónico



en las que el amoniaco (NH_3) de dicha sal tipo, está sustituido por la base cuyo peso molecular se investiga.

Operando luego sobre un peso conocido del cloroplatinato, se determina el platino por calcinación; y después se calcula el del resto ó residuo de la molécula combinada con el átomo de platino, cuya magnitud es igual á 194'89 ($O=16$). Se restan del número encontrado seis átomos de cloro y dos átomos de hidrógeno, y dividiendo la diferencia por 2 *se obtendrá el peso molecular de la base.*

Si las substancias cuya magnitud molecular se quiere determinar *son neutras*, esto es, no tienen propiedades ácidas ni básicas, esto no excluye que muchas de ellas puedan unirse en proporciones definidas con otros cuerpos cuyo peso molecular se conozca, como si fuesen en realidad *ácidos ó bases.*

Así, por ejemplo, algunos principios sacarinos *pueden combinarse con uno ó dos átomos de plomo, y en este caso se halla su peso molecular como si fuesen ácidos polibásicos.*

Ciertos hidrocarburos se combinan con el ácido clorhídrico, y estos compuestos pueden servir para hallar el peso de su molécula del mismo modo que con las bases.

Pero de todos modos resulta, que existen gran número de substancias á las que es imposible aplicar ninguno de los medios indicados.

2.º—**Procedimiento por sustitución.**—También se puede obtener el peso molecular de un cuerpo *efectuando la sustitución*

de uno de los átomos de la molécula de este por otro de peso conocido.

Así, por ejemplo, del formeno ó metano, constituido según los resultados analíticos de 6 partes en peso de carbono y 2 de hidrógeno, podremos obtener, mediante la acción del cloro, un cuerpo que por cada 35'45 partes de este elemento encierra 12 de carbono y 3 de hidrógeno. Y como la cantidad menor de carbono que puede entrar en combinación (átomo de este cuerpo) es 12, la molécula-gramo debe pues estar constituida en peso, por lo menos, de 12 gramos de carbono, 3 gramos de hidrógeno y 35'45 de cloro, y, por lo tanto, de 50^{gr},45.

De donde resulta, que si restamos de dicho número 50'45 el 35'45 de cloro, y agregamos 1 de hidrógeno sustituido, el peso molecular del fórmeno será igual á 16.

En efecto $50'45 - 35'45 = 15 + 1 = 16$.

3.º — **Procedimiento de las transformaciones sucesivas.** — Este procedimiento consiste en transformar las substancias ó cuerpos, cuyo peso molecular se busca, en nuevos compuestos que nos permitan fijar la magnitud de sus moléculas por algunos de los procedimientos que hemos estudiado, y de estos pesos moleculares se infiere fácilmente el de las substancias primitivas. Supongamos, por ejemplo, que deseamos averiguar el peso de la molécula del pentacloruro de fósforo, sabiendo que mediante reacción con el agua se transforma en ácido orthofosfórico y ácido clorhídrico



Admitiendo, por razones fundadas en hechos de orden químico, que el peso molecular del pentacloruro es la cantidad en peso de este cuerpo que produce una molécula de ácido orthofosfórico, se transforma un peso conocido (P) del cloruro en dicho ácido, y representando por P' la cantidad producida, se plantea la siguiente proporción.

Peso del cloruro empleado (P), es al peso del ácido producido (P'), como el peso molecular del primero (P_{mx}), es al del segundo, igual á 98.

$$P : P' :: P_{\text{mx}} : 98$$

De donde
$$P_{mx} = \frac{98 P}{P'}$$

Si quisiéramos averiguar el peso molecular del ácido orthofosfórico, sabiendo que procede del pentacloruro por la acción del agua, diríamos, peso del pentacloruro empleado (P), es al peso (P') del ácido producido, como el peso molecular del primero (98), es al peso molecular del segundo (P_{mx}).

$$P : P' :: 98 : P_{mx}$$

De donde
$$P_{mx} = \frac{98 P'}{P}$$

A veces sucede que las fórmulas asignadas á ciertos compuestos, empleando este procedimiento para la determinación de sus pesos moleculares, no representan la verdadera magnitud de la constante de reacción ó molécula, aunque hayamos tenido cuidado de escoger los números que establecen la relación más sencilla entre la composición del cuerpo y la de sus derivados, interpretando de una manera también sencilla las transformaciones.

Un ejemplo nos servirá para comprender estas dificultades.

El análisis de la *indigotina* nos da las relaciones expresadas por la fórmula C_8H_5NO . Esta fórmula nos dice, que para 8 unidades de combinación ó átomos de carbono hay en el compuesto 5 de hidrógeno, 1 de nitrógeno, y 1 de oxígeno. Y por lo tanto, su peso molecular es la suma de los pesos de los átomos que forman el compuesto; pero la misma relación existiría entre los elementos de este compuesto adoptando una fórmula doble, triple, etc., y lo que se trata de averiguar es, si la fórmula consignada representa en realidad la verdadera molécula química del compuesto á que pertenece.

Calentada la *indigotina* con ácido nítrico diluido, se oxida y se transforma en *isatina* $C_8H_5NO_2$ que tiene un átomo más de oxígeno. Esta *isatina* disuelta en agua y sometida á la acción del hidrógeno nascente producido por la amalgama de sódio, se transforma primero en *dioxindol* $C_8H_7NO_2$, que tiene dos átomos más de hidrógeno, y después en *oxindol*, que posee un átomo menos de oxígeno C_8H_7NO .--Y por último: el *oxindol* reducido

por el zinc en polvo, pierde oxígeno y dá el *indol*, que tiene por fórmula C_8H_7N . Pero la densidad gaseosa del *indol* es 4'07, que multiplicado por 28'78 dá 117, que es el verdadero peso molecular de este cuerpo comprobado por diferentes medios.

Comparando ahora la fórmula del cuerpo primitivo ó *indigotina* C_8H_5NO con la del derivado ó *indol* C_8H_7N , se ha creído que la fórmula asignada al *indigo* ó *indigotina* debe ser la verdadera, puesto que se relaciona con la del *indol* de una manera muy sencilla. Basta suponer que durante el proceso de las transformaciones ha perdido un átomo de oxígeno y ha fijado en cambio dos de hidrógeno, y el C_8H_5NO se convierte en C_8H_7N .

Durante largo tiempo sé ha creído, por las consideraciones anteriores, que la *indigotina* tenía en efecto la fórmula C_8H_5NO ; pero habiéndose determinado la densidad del vapor de esta substancia en 1876, y habiéndose hallado igual á 9'45, se ha tenido que duplicar la fórmula para que correspondiera á esta densidad; lo cual no altera la relación sencilla antes encontrada con el *indol*, porque se deriva por oxidación de un polímero de este cuerpo llamado *diindol* ó *indolina* $C_{16}H_{14}N_2$.

Por lo que antecede se comprende, cuán difícil es fijar los pesos moleculares de los cuerpos neutros, y adquirir la certidumbre de que en realidad conocemos la magnitud de la molécula química ó unidad de reacción. Esto sólo se consigue, cuando empleando varios procedimientos los resultados son siempre concordantes.

Indicación de los casos en que debemos emplear preferentemente los procedimientos antes estudiados para determinar los pesos moleculares.

El procedimiento *cryoscópico* es el más general, á condición de que el cuerpo sea soluble en un disolvente cristalizabile, y que no forme con este ninguna combinación molecular.

Cuando los cuerpos son muy volátiles se debe emplear el procedimiento fundados en *la densidad de los vapores*.

Si la solubilidad de los cuerpos en frío no es suficiente para obtener buenas observaciones termométricas, está indicado el procedimiento *ebulliométrico*.

Los restantes procedimientos físicos, especialmente el *osmósico*, pueden servir para probar la exactitud de los números hallados con los anteriores.

Y por último: los procedimientos *químicos*, que son mucho más largos y difíciles de ejecutar, sobre todo el de las transformaciones sucesivas, no son en último término otra cosa más que un complemento útil de las determinaciones físicas.

Procedimientos para la determinación de los pesos atómicos.—Nosotros ya hemos dicho que el *átomo químico* es la *porción mínima ó más pequeña de un cuerpo simple capaz de entrar en combinación, no sólo con ella misma sino también con los demás elementos para constituir una molécula de los respectivos cuerpos simples ó compuestos.*

Los cuerpos compuestos no tienen más que peso molecular, pero los cuerpos simples tienen á la vez peso molecular y atómico, salvo algunas sustancias como el mercurio en vapor, el cádmio y el zinc, cuyas moléculas no tienen más que un solo átomo, y por lo tanto se confunden los pesos atómicos y los moleculares.

El peso de estas cantidades mínimas de los cuerpos simples, llamadas también constantes de combinación y pesos elementales, se determina con relación al del hidrógeno considerado como unidad ($H=1$): son, por lo tanto, *pesos relativos*.

Los principales procedimientos, son tres:

El 1.º, denominado del *máximo común divisor molecular*, tiene por fundamento la definición que antes hemos dado del átomo, y requiere por consiguiente la determinación previa de los pesos moleculares.

El 2.º se apoya en la ley de DULONG y PETIT relativa al *calor específico*, y en virtud de la que los átomos se consideran como cantidades de los diferentes cuerpos elementales que al estado sólido tienen necesidad de idéntica cantidad de calor, es decir, de una fuerza viva igual, para que experimenten la misma elevación de temperatura entre ciertos intervalos termométricos.

Y el 3.º se funda en la ley de MITSCHERLICH referente al *isomorfismo*. Según esta ley los átomos deben considerarse como

cantidades de los cuerpos simples capaces de sustituir en una combinación á un átomo de otro elemento isomorfo, sin que la forma cristalina del compuesto sea alterada, hallándose en relaciones íntimas, invariables y específicas, cada átomo sustituyente con los valores de los ángulos de los cristales (1).

Procedimiento para la determinación de los pesos atómicos denominado del máximo común divisor molecular.—Está basado, como hemos dicho, en los pesos moleculares y en las consideraciones siguientes:

Si analizamos el mayor número posible de moléculas de los cuerpos compuestos en que entra el elemento cuyo peso atómico se quiere determinar, es evidente que la más pequeña cantidad ponderal de este último, que entra en dichas unidades de reacción, será el peso elemental que se busca.

En efecto: nosotros podemos considerar la cantidad ponderal hallada, como el límite de la *divisibilidad química* (átomo) del elemento, puesto que jamás entra un peso menor que él en una molécula.

Supongamos que se trata de determinar el peso atómico del azufre.

Lo primero es reunir el mayor número posible de compuestos en que entra dicho elemento, y luego determinar su peso molecular.

Después se calculan, sabiendo la composición centesimal de dichos compuestos, las cantidades de los cuerpos simples que constituyen sus moléculas. Y hecho esto, la más pequeña cantidad de azufre que ellos encierran será el peso atómico que se desea averiguar.

Apliquemos este procedimiento á la determinación del peso atómico del oxígeno (O) y del carbono (C).

Peso atómico del oxígeno.

(1) ALFRED E. TUTTON.—Gonection between the Atomic Weigt of contained Metals and the Magnitude of the Angles of Cristals of Isomorphous Series.—*Four. of the Chem. Soc.*—n.º 354, pág. 337.—1893.—London.

<i>Nombres de los compuestos.</i>	Pesos moleculares.	Pesos del O contenido en la molécula
Oxígeno:	32	32
Agua.	18	16
Protósido de nitrógeno.. . . .	44	16
Bióxido de nitrógeno.	30	16
Etanol (alcohol etílico)..	46	16
Acido metanóico (fórmico).	46	34
Etano-oxi-etano (éter).	74	16
Acido etanodióico (oxálico).	90	64 (1)

Siendo 16 el máximo común divisor de los pesos del oxígeno que entra en las diversas moléculas de los cuerpos comprendidos en el cuadro, *dicho número es precisamente el que representa su peso atómico.*

Consideremos ahora el carbono que, aunque no es volátil, entra en la composición de un gran número de cuerpos gaseosos, ó fácilmente reductibles á vapor.

<i>Nombres de los compuestos.</i>	Pesos moleculares	Peso del c en la molécula
Carbono.	desconocido	desconocido
Metano.. . . .	16	12
Eteno (etileno)..	28	24
Propeno (propileno).	42	36
Etino (acetileno).	26	24
Anh. carbónico	44	12
Oxido de carbono.	28	12
Pentanol (alcohol amílico).	88	60
Benceno.	78	72
Naftaleno.. . . .	128	120

El máximo común divisor es 12 y, por consiguiente, *este es su peso atómico: es decir, la más pequeña cantidad de dicho elemento que puede transportarse de una combinación á otra sin excindirse jamás.*

(1) No se consignan mayor número de compuestos porque el resultado sería el mismo.

Operando de la misma manera encontraríamos que el peso elemental del hidrógeno es igual á 1; el del nitrógeno en números redondos, igual á 14; el del azufre, 32; etc., etc.

La única diferencia que existe entre el caso de un cuerpo fijo y el de otro reductible á vapor es la siguiente:

Consideremos un cuerpo simple volátil, cuyo peso molecular es P_m y su peso atómico P_a determinados como se acaba de decir, y n el número de átomos contenidos en la molécula.

En este caso tendremos que

$$P_m = P_a \times n$$

De donde
$$n = \frac{P_m}{P_a}$$

Se ve por tanto, que en este caso es posible determinar el número de átomos (n) que contiene la molécula de un cuerpo simple *volátil*, conociendo su peso molecular y atómico, dividiendo el primero por el segundo. El cociente será n .

Si $n=1$ la molécula es monoatómica, como por ejemplo la del mercurio y cadmio. En este caso el peso molecular es igual al peso atómico.

Si $n=2$ como en el cloro, bromo, oxígeno, nitrógeno, etc, su molécula es diatómica, y su peso molecular es doble que el atómico.

Si $n=3$ como en el ozono, su molécula es triatómica y su peso molecular es triple que el de la unidad de combinación ó átomo

Y si $n=4$ como en el fósforo, arsenico, etc; la molécula contiene cuatro átomos, y su peso atómico es cuádruple que el peso elemental.

En el caso de un cuerpo que *no es volátil, ni soluble, y tampoco se conoce su peso molecular*, no se puede saber el número de átomos que contiene la molécula, y esto es precisamente lo que sucede con la del carbono.

Procedimiento para determinar los pesos atómicos llamado de los calóricos específicos. — Existe una ley fisicoquímica importantísima, formulada por DULONG y PETIT en 1867, que es la siguiente:

Los átomos de todos los cuerpos simples tienen exactamente el mismo calor específico (1).

Así que, siendo el peso atómico de sodio 23, el del fósforo 31, el del azufre 32, el del potasio 39, el del hierro 56, el del litio 7, el del aluminio 27, el de la plata 108, etc., se necesita la misma cantidad de calor para elevar 1°, entre 0 y 100, la temperatura de 23 gramos de sodio, 31 de fósforo, 32 de azufre, 39 de potasio, 56 de hierro, etc. (2).

Esta cantidad constante (*K*) que recibe el nombre de calor atómico es 6,4, y se obtiene multiplicando los calores específicos C_e por los pesos atómicos P_a (3).

$$\text{De donde} \quad P_a \times C_e = K = 6,4$$

como lo demuestra el cuadro siguiente:

NOMBRES DE LOS ELEMENTOS	Pesos atómicos P_a	Calores específicos. C_e	Calores ató- micos. $P_a \times C_e$
Aluminio.	27,5	0,2143	5,9
Antimonio.. . . .	120,0	0,0523	6,3
Azufre.	32,0	0,1776	5,7
Arsénico crist.do.	75,0	0,0830	6,2
Bismuto.	210,0	0,0305	6,5
Boro crist.do. } á 233°.	11,0	0,3660	4,0
} á 600°.	11,0	0,5 (?)	5,5
Bromo.	80,0	0,0843	6,7
Cádmio.	112,0	0,0567	6,3
Carbono diamante.	12,0	0,4590	5,5

(1) Se da el nombre de calor específico de un cuerpo á la cantidad de calor que es necesario comunicar á un kilogramo de este, para elevar su temperatura de 0° á 1°. Y esta cantidad de calor es igual á la que un kilogramo del mismo cuerpo pierde al descender su temperatura de 1° á 0°, expresando por tanto el número de calorías que absorbe ó pierde durante dichas variaciones termométricas.

(2) Para todo lo relativo á la determinación de los calores específicos recomendamos el *Traité Pratique de Calorimétrie Chimique* por E. BERTHELOT, París.—Gauthier-Villars et Fils.

(3) Se observa que los cuerpos que poseen un peso atómico pequeño, se separan algo de la ley de DULONG y PETIT, pero la mayoría (de peso atómico superior á 30) se hallan comprendidos en ella.

Cobalto..	58,6	0,1067	6,3
Cobre.	63,5	0,0952	6,04
Estaño.	118,0	0,0548	6,5
Fósforo..	31,0	0,1890	5,9
Gálio..	69,87	0,0790	5,5
Hierro.	56,0	0,1138	6,4
Indio..	113,4	0,0570	6,5
Yodo..	127,0	0,0541	6,9
Irídio..	197,0	0,0326	6,4
Lítio..	7,02	0,9408	6,6
Magnesio.	24,0	0,2499	6,0
Manganeso.	55,0	0,1217	6,7
Mercurio (sólido).	200,0	0,0319	6,4
Molibdeno..	96,0	0,0722	6,9
Nikel..	58,6	0,1070	6,3
Oro.	196,6	0,0324	6,4
Osmio.	198,6	0,0311	6,2
Paládio.	106,6	0,0591	6,3
Plata..	108,0	0,0570	6,1
Platino..	196,7	0,0324	6,4
Plomo,	206,4	0,0314	6,5
Potásio..	39,1	0,1655	6,5
Ródio.	104,0	0,0580	6,0
Rutenio..	103,5	0,0611	6,3
Selénio.	79,0	0,0762	6,0
Silicio (á +232°)..	28,0	0,2020	5,7
Sódio..	23,0	0,2934	6,7
Teluro.	128,0	0,0474	6,1
Tálio..	204,0	0,0336	6,8
Tungsteno..	184,0	0,0334	6,1
Uranio (1).	240,0	0,0276,5	6,6
Zinc.	65,0	0,0955	6,2

(1) La mayor parte de los datos son debidos á REGNAULT, y el calor específico asignado al urano es el de (UO₂) y no el del metal.

Por el exámen comparativo de los números incluidos en el cuadro anterior, se comprende desde luego que la ley de DULONG

y PETIT no es rigurosamente exacta; pero no por eso deja de ser una de las más importantes leyes de la Fisicoquímica.

De la fórmula anterior

$$P_a \times C_e = 6,4$$

resulta eliminando C_e , que

$$C_e = \frac{6,4}{P_a}$$

ó lo que es lo mismo, que los valores específicos de los cuerpos están en razón inversa de sus pesos atómicos.

En efecto: si en vez de P_a introducimos en la fórmula los pesos atómicos del sodio, fósforo, azufre, potasio, hierro, plata et-cétera, resulta que los calores específicos de estos cuerpos serán, K: 23; K: 31; K: 32; K: 39; K: 56; K: 108, etc., lo cual demuestra que al paso que aumentan los pesos atómicos, los calores específicos disminuyen: esto es, que se hallan en razón inversa (1).

Y ahora, si despejamos en la misma fórmula P_a en vez de C_e tendremos

$$P_a = \frac{6,4}{C_e}$$

cuya fórmula nos enseña, que se puede determinar el peso atómico de un cuerpo, dividiendo la constante 6,4 por el calor específico de este mismo cuerpo.

Los pesos atómicos que así resultan, á pesar de que el valor de K no es en realidad una constante como hemos admitido teóricamente, son bastante aproximados y suficientes para resolver ciertas dudas cuando se poseen datos provenientes de otras consideraciones.

Tratemos, por ejemplo, de averiguar si el peso atómico del cobre es 31'75 ó 63'50, cuyos números resultan del análisis y de consideraciones químicas hechas con algunos de sus compuestos.

Siendo el calor específico del cobre 0'0952, su peso atómico será, aplicando la fórmula anterior

$$P_a = \frac{6,4}{0,0952} = 67'22$$

Este resultado nos muestra, que 63,50 es el número que debe ser elegido, porque todos los múltiplos y submúltiplos de esta

(1) La letra K representa la constante 6,4.

cantidad se alejan considerablemente de la cifra encontrada 67'22.

Si determinamos ahora el peso atómico del hierro, sabiendo que el calor específico de este metal es 0'1138

$$P_a = \frac{6'4}{0'1138} = 56'23$$

que es casi exactamente el número adoptado.

En resumen: la ley de DULONG y PETIT, aun no siendo más que aproximada, es un gran recurso para la fijación y comprobación de los pesos atómicos.

Pero este procedimiento no puede aplicarse sino á los cuerpos en el estado sólido.

En el caso de que el cuerpo fuera gaseoso se llega al resultado que se investiga por un medio indirecto.

Ha reconocido WÆSTYN y después H. KOPP *que en los cuerpos compuestos cada átomo conserva su calor específico*. Si un cuerpo compuesto contiene en las moléculas 2, 3, 4, n , átomos simples, el producto de su calor específico por su peso molecular será 2, 3, 4, n veces la constante 6,4.

$$P_m \times C_e = n \ 6,4 \quad (1)$$

Si con esta fórmula de WÆSTYN-KOPP se quiere obtener el peso atómico de un cuerpo simple gaseoso, se le transforma en un compuesto sólido, se determina su calor específico, y se multiplica el número que representa esta capacidad calorífica por el peso molecular de la combinación, y el producto dividido por 6'4 nos dá el número n de átomos que constituyen la molécula.

$$n = \frac{P_m \times C_e}{6,4}$$

Y conociendo la composición del cuerpo y el peso atómico de uno de los elementos, si el compuesto es binario se deduce fácilmente el del otro cuerpo.

(1) Esta fórmula es consecuencia de los trabajos de REGNAULT, SCHRÖDER, WÆSTYN y HERMANN KOPP, que se resumen en el siguiente enunciado: *al peso molecular de cada compuesto sólido corresponde un calor específico que es, á lo menos aproximadamente, la suma de los calores específicos de los átomos contenidos en la molécula del compuesto*.

Si tratamos de averiguar por este procedimiento el peso atómico del oxígeno, lo primero es hacerle entrar en combinación con otro cuerpo, como por ejemplo, el hidrógeno. Y como el peso molecular del agua es 18, su calor específico 1, el peso atómico del hidrógeno también 1, y el análisis nos muestra que en 18 partes de agua hay 16 de oxígeno y 2 de hidrógeno, podemos averiguar el peso atómico del oxígeno, dividiendo primero el producto $18 \times 1 = 18$ por la constante 6, de donde resulta que el número de átomos es 3. Y como el peso atómico del hidrógeno sabemos que es 1, y que en 18 partes de agua hay 16 de oxígeno y 2 de hidrógeno, debemos, inferir que el peso atómico del oxígeno es 16.

En efecto: si fuese menor que 16 habría más que un átomo de este en la molécula, y como contiene ya 2 de hidrógeno, resultaría con más de tres átomos, lo cual está en contradicción con los resultados obtenidos al aplicar la fórmula de WÆSTYN-KOPF que admitimos como verdadera.

Hemos dividido por 6 en vez de 6'4, porque dicha constante no lo es de una manera absoluta, como ya hemos dicho, sino que oscila entre 6 y 7. Esto es debido, á que los calores específicos tampoco son más que aproximados, puesto que no se puede conocer la cantidad de calor que absorbe el cuerpo para dilatarse al mismo tiempo que se calienta, cantidad que se agrega al calor específico concentrado y falsea los resultados; pero este desacuerdo entre la teoría y la experiencia no presenta grandes inconvenientes, porque si bien es cierto que los pesos atómicos no son más que aproximados, la aproximación es suficiente para el fin que nos proponemos.

La fórmula WÆSTYN-KOPF es también de grande utilidad para comprobar los pesos atómicos, y ha servido para esclarecer ciertas dudas acerca de algunos pesos elementales de cuerpos cuyo calor específico era una excepción á la ley de DULONG y PETIT, como por ejemplo, el silicio.

REGNAULT ha podido fijar indirectamente el peso atómico de este cuerpo, antes de las investigaciones de WEBER acerca de su

calórico específico, partiendo de la capacidad calorífica de su cloruro y aplicando la fórmula

$$C_m = n6,4$$

en la que C_m representa el calor molecular, y n el número de átomos de la molécula.

El calor específico (C_e) ó capacidad calorífica del cloruro de silicio es igual á 0,1907, y el peso molecular (P_m) deducido de su densidad gaseosa es 170'20. Y como $C_m = P_m \times C_e$, substituyendo P_m y C_e por sus valores, tendremos

$$C_m = 170'20 \times 0'1907,$$

y siendo $C_m = n 6'4$, resultará

$$170'20 \times 0'1907 = n6'4$$

$$\text{De donde } n = \frac{170'20 \times 0'1907}{6'4} = 5$$

Según esto, la molécula del cloruro de silicio tiene 5 átomos, y como esta molécula se halla compuesta de 141'80 de cloro, igual $4 \times 35'45$ (4 átomos de este metalóide) y de 28'40 de silicio, se infiere que el peso atómico de este último es 28,40 y la fórmula de su cloruro es Cl_4Si , análoga á las del cloruro estánnico Cl_4Sn y titánico Cl_4Ti .

REGNAULT ha deducido también *los calores específicos* de los metales alcalinos, partiendo de sus pesos atómicos y del calor específico de los cloruros, que es otra de las importantes aplicaciones de la fórmula WESTYN-KOPP.

Así, por ejemplo, el calor específico del cloruro de sódio es 0'21401, y la análisis demuestra que esta sal contiene 35'45 de cloro y 23'05 de sódio. Si suponemos que el peso molecular sea $35'45 + 23'05 = 58'5$ aplicando la fórmula WESTYN-KOPP, tendremos

$$58'5 \times 0'21401 = n 6'4$$

$$\text{De donde } n = \frac{58'5 \times 0'21401}{6'4} = 2$$

La molécula del cloruro de sódio contiene, pues, 2 átomos: uno de cloro y otro de sódio.

Y como el peso atómico del sódio es 23, su calor específico será $\frac{6'4}{23} = 0'28$: la experiencia directa ha dado á REGNAULT 0'29.

Y por último; se ha comprobado *que los cuerpos que tienen la misma capacidad calorífica, poseen una constitución análoga.*

Así, los carbonatos de potasio y de sodio, cuyos calores moleculares son casi iguales (29'4), *son también isoatómicos y de fórmulas análogas* (CO_3R_2).

Pero los carbonatos de bario, estroncio y calcio, que tienen un calor molecular más pequeño (21'6), contienen en su molécula un número de átomos inferior al precedente (5 en vez de 6), y corresponden á la fórmula CO_3R .

Procedimiento para la determinación de los pesos atómicos denominado del isomorfismo.

Cuando ninguno de los procedimientos antedichos puede ser aplicado á la determinación del peso atómico de un elemento, hay un tercero que es el del *isomorfismo*, descubierto por MITSCHERLICH casi al mismo tiempo que el del calorífico específico de DULONG y PETIT.

Su fundamento es el siguiente:

«Si un elemento puede sustituir en una combinación á otro cuyo peso atómico es conocido, sin que la forma cristalina del compuesto varíe sensiblemente, se puede aceptar como peso atómico del primero la cantidad que en el compuesto sustituye á un átomo del elemento que, como hemos dicho, le tiene conocido.»

Las cantidades de un cuerpo simple que sustituyen así á un átomo de un elemento isomorfo, son generalmente idénticas á los pesos atómicos determinados por el procedimiento del máximo común divisor molecular y el del calorífico específico.

Esto no obstante, en algunos casos es dudoso el resultado obtenido por este medio aplicado á la determinación de los pesos atómicos, aunque es innegable que resulta muy comodo y facil para comprobar los números obtenidos por otros procedimientos, admitiendo que los cuerpos isomorfos químicamente tienen fórmulas análogas, generalmente isoatómicas. (véase pág. 329).

Se había observado en el últimocuarto del siglo anterior, y en los comienzos del presente, que existen ciertas substancias capaces de sustituir á otras, sin que la forma cristalina del compuesto experimente cambio alguno, á lo menos en apariencia.

Se explicaba este fenómeno por entonces, diciendo que ciertos cuerpos poseían la propiedad de imponer su forma á otros cuando cristalizan juntos.

Así se decía, por ejemplo, que los numerosos carbonatos existentes en la naturaleza, cristalizados en el mismo sistema que el *espato pesado*, debían su forma á una cierta cantidad de este último cuerpo.

A esta explicación substituyó otra de EILAHRD MITSCHERLICH en 1819, cuya exactitud fué inmediatamente reconocida por todos los Químicos de su tiempo.

Después de un estudio profundo de las sales de los ácidos arsénico y fosfórico, encontró *que los compuestos de estos ácidos que contienen el mismo número de átomos en su molécula (isoatómicos) cristalizan en la misma forma.*

Y prosiguiendo sus trabajos bajo la dirección del Químico G. ROSE, creyó durante largo tiempo que el número de los átomos y no su naturaleza, determinan la forma cristalina.

Pero después, á consecuencia de los estudios experimentales hechos por él mismo en el laboratorio de BERZELIUS, dijo *que la naturaleza de los átomos es de importancia esencial, si bien existen ciertos grupos de cuerpos cuyos átomos unidos con un cierto número de otros pertenecientes á diferentes elementos, dan compuestos de la misma forma cristalina (1).*

A estos elementos les dió el nombre de *cuerpos isomorfos*.

Más tarde, cuando las observaciones fueron numerosas, formuló su teoría del modo siguiente:

Un mismo número de átomos diferentes agrupados de la misma manera, presentan siempre la misma forma cristalina. Y una misma estructura cristalina depende, no de la naturaleza química de sus átomos, sino de su número y de su posición.

Este descubrimiento de MISTCHERLICH ofrecía, por tanto, un medio importante, no sólo para determinar el número de átomos unidos en la molécula de un compuesto, sino también para hallar el peso atómico de los elementos que le forman.

(1) Ann Chím. phys. 1822.—19-350.

BERZELIUS, que comprendió enseguida la importancia del descubrimiento, le aprovechó para el fin indicado, y determinó el peso atómico de un gran número de cuerpos.

Según la ley antes anunciada, *los cuerpos que cristalizan bajo formas idénticas (isomorfos) están compuestos de igual número de átomos dispuestos de la misma manera.*

Y por *cuerpos isomorfos químicamente* debe entenderse, según MITSCHERLICH, *á los que cristalizan en la misma forma y pueden reemplazarse mutuamente en los cristales sin modificar la fundamental.*

De modo, *que el sulfuro y seleniuro de plomo, que cristalizan en cubos, encierran el mismo número de átomos. y pueden reemplazarse en todas proporciones en sus cristales, son isomorfos.*

Pero *el nitrato sódico y el carbonato cálcico, que poseen el mismo número de átomos y cristalizan en la misma forma, no son isomorfos porque el sodio y el calcio no pueden reemplazarse (1).*

El isomorfismo verdadero exige, por tanto, que los elementos que entran en las combinaciones sean isomorfos, y puedan reemplazarse unos por otros.

Los alumbres de la Química Mineral que cristalizan en octaedros regulares, nos ofrecen un buen ejemplo de esta clase de compuestos.

Y recordando sus fórmulas, llegaremos también á reconocer, *que algunos cuerpos isomorfos no encierran siempre igual número de átomos*, como sucede con los alumbres amoniacales y de potasio, y con los fosfatos de estos mismos metales, los cloruros y otras sales.

Es por consiguiente necesario admitir, que hay gran número de compuestos en los que átomos aislados pueden ser sustituidos por grupos de muchos átomos de otros elementos, sobre todo en

(1) Las condiciones exigidas por H. KOPP son las siguientes: no deben considerarse como isomorfas más que aquellas substancias que presentando una misma forma cristalina contienen igual número de átomos, y ocupan estos el mismo volumen (*Volúmen atómico, isomorfismo y peso atómico.*—Giessen. 1841).

Química Orgánica, cuyo fenómeno ha sido designado por TH. SCHERER (1) con el nombre de *isomorfismo polimérico*.

De modo que si en estos casos, muy numerosos por cierto, quisiéramos deducir de la semejanza de forma cristalina, la igualdad del número de los átomos, incurriríamos en un error.

Como se ve, la ley del isomorfismo presenta algunas excepciones, que es preciso tener en cuenta cuando se aplica á la determinación de los pesos atómicos.

Una segunda circunstancia que impide considerar el isomorfismo como base de conclusiones seguras sobre los pesos de los átomos, es, que las consecuencias deducidas en cada caso particular no son susceptibles de generalización. Así, por ejemplo, los estudios de MITSCHERLICH acerca de los fosfatos y arseniados nos muestran, que el fósforo y el arsénico se reemplazan isomórficamente en la relación de 1 es á 2'42 en peso. Por consecuencia resulta que $P:As::1:2'42$.

De donde si $H = 1$ y $O = 15'88$, se tendrá el $P = 61'58$ y el $As = 148'88$, ó $P = 30'79$ y $As = 74'44$. En la primera hipótesis la composición de los anhídridos fosfórico y arsénico será PO_5 y AsO_5 , y en la segunda P_2O_5 y As_2O_5 . La ley de DULONG y PETIT decide la cuestión, pero el isomorfismo no puede resolverla.

Cuando REGNAULT fundándose en las determinaciones de DULONG y PETIT reclamaba el desdoblamiento del peso atómico de la plata, BERZELIUS se oponía alegando el isomorfismo de los compuestos de sodio y aquel metal; y cuando más tarde se determinó el calor específico del sódio, fué preciso desdoblar no sólo el de la plata, sino también el del sódio.

Y en fin: según el pretendido isomorfismo del granate y del hierro magnético, el peso atómico del silicio era tal, que la composición del anhídrido silíceo debía representarse por SiO_3 . Pero ha resultado después, que el peso atómico del silicio no es más que los $\frac{2}{3}$ del que admitía BERZELIUS, de suerte que la composición del anhídrido es SiO_2 .

Y casos semejantes de incertidumbre é inexactitud en los resultados, son muy numerosos; lo cual hace que no puedan

(1) Dict. de Chimie de Liebig.

aceptarse como definitivas las conclusiones del isomorfismo acerca de los pesos atómicos, sobre todo después de los trabajos de MARIGNAC, que han demostrado de una manera incontestable, que la igualdad del número de los átomos de las moléculas no es condición indispensable del isomorfismo de las combinaciones, como sucede con el fluoruro de titanio y los oxifluoruros de niobio y tungsteno (1).

De modo, que es necesario una gran prudencia para dar por ciertos y definitivos los resultados del isomorfismo acerca de los pesos atómicos de los cuerpos.

Pero si en el estado actual de la ciencia el isomorfismo no basta para determinar de una manera segura los pesos atómicos, se hace preciso reconocer que es un medio importantísimo para comprobar los números obtenidos por otros procedimientos.

Supongamos que se trata de averiguar el peso atómico del aluminio. Sabemos que el corindón (alúmina cristalizada) el hierro oligisto, el óxido de cromo y la ilmenita ó hierro titanado son isomorfos. Y también que las fórmulas del hierro titanado, del óxido de cromo y el oligisto, son FeTiO_3 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 . Podemos, por tanto, representar la alúmina por la fórmula análoga Al_2O_3 .

Y ahora ser fácil deducir, mediante una simple proporción, el peso atómico del aluminio, si conocemos la composición centesimal de la alúmina.

En efecto: la alúmina según los resultados analíticos está compuesta de

Aluminio	53'40
Oxígeno	46'60
	100'00

Y como la fórmula asignada á este cuerpo por virtud del isomorfismo y los datos citados antes es Al_2O_3 se tendrá el peso atómico que se busca mediante la proporción siguiente:

$$46'60 : 53'40 :: 48 : 2x$$

de donde
$$x = \frac{53'40 \times 48}{46'60} = 47'50 : 2 = 23'75 \quad (2)$$

(1) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 1865, 66, 234.

(2) La proporción $46'60 : 53'40 :: 48 : 2x$, se funda en que si 46'60 partes en peso de oxígeno están combinadas con 53'40 de aluminio para formar 100 partes de

Otros procedimientos para determinar los pesos atómicos.—Gran número de otros procedimientos de orden químico se hallan consignados en los *manuals prácticos* ingleses y alemanes, como los de RAMSAY, REYNOLDS, TILDEN, LASSAR, etcétera y en las excelentes obras de Química españolas, como las de LUANCO, MASCAREÑAS, PUERTA, CARRACIDO, TORRES MUÑOZ y otros.

Nosotros vamos á consignar los más principales adoptados actualmente, poniendo algunos ejemplos.

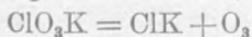
Los procedimientos químicos pueden ser analíticos ó sintéticos, de sustitución, de reducción, mixtos, etc.

1.º—**Procedimiento analítico.**—*Este procedimiento*, puesto en practica por MARIGNAC en 1846, y por STAS de 1860 á 65 con resultados verdaderamente notables por su exactitud, *se debe á* BERZELIUS.

Es el más complicado, y el que presenta mayores dificultades para su ejecución.

Queriendo STAS determinar con la mayor exactitud posible la magnitud atómica del cloro, potasio y plata, empleó este procedimiento operando del siguiente modo.

Primero descompuso el clorato potásico por el calor, según expresa la igualdad que ponemos á continuación.



Empleando 127'2125 gramos de clorato, obtuvo 77'4023 de cloruro, eliminándose, por tanto, 49'8102 de oxígeno.

Y como el clorato de potasio puede considerarse formado según la ecuación química anterior, de tres átomos de oxígeno y una molécula de cloruro potásico, determinó el peso de la molécula de este último cuerpo, planteando la siguiente proporción.

alúmina, como las cantidades en que se combinan los cuerpos son siempre proporcionales á sus pesos atómicos, en una molécula del compuesto, cuya fórmula por virtud del isomorfismo hemos considerado igual á Al_2O_3 , deben estar combinados 2 átomos de aluminio igual á x , con 3 átomos de oxígeno = 48,

De donde el peso de un solo átomo será igual á $\frac{x}{2}$

$$49'8102 : 3 \times 16 :: 77'4023 : x$$

Oxígeno desprendido Peso de 3 átomos ClK obtenido P_m del ClK
de O de la molé-
cula del clorato.

De donde

$$x = \frac{3 \times 16 \times 77'4023}{49'8102} = 74'590$$

El peso, por lo tanto, de la suma de un átomo de cloro y otro de potasio, que forman la molécula del cloruro de potasio (ClK) es 74'590.

Para obtener ahora separadamente los valores de los pesos atómicos de dichos elementos, transformó una cierta cantidad del cloruro potásico en cloruro de plata, y determinó el peso de una molécula de este compuesto, precipitando 14'427 gramos del cloruro alcalino por una sal argéntica soluble, obteniendo 27'732 de cloruro de plata. De donde se infiere, que el peso molecular de este compuesto es, según la ecuación siguiente, igual á 143'39.

$$14'427 : 27'732 :: 74'590 : x$$

ClK empleado ClAg obtenido P_m del ClK P_m del ClAg

De donde

$$x = \frac{74'590 \times 27'732}{14'427} = 143'39$$

Y por último: para averiguar la proporción de cloro y plata contenidos en el cloruro formado, transformó un peso conocido de plata en cloruro. Esta transformación se puede hacer calentando el metal en una corriente de cloro, ó transformándole en nitrato mediante el ácido nítrico, y después convirtiendo esta sal en cloruro argéntico por el ácido clorhídrico ó un cloruro soluble.

Stas obtuvo por el procedimiento directo 134'861 gramos de cloruro, con 101'519 de plata. Y como el peso molecular del ClAg es 143'39, encontró que el peso atómico de la plata es 107'94, mediante la proporción siguiente:

$$101'519 : 134'861 :: x : 143'39$$

Ag empleada ClAg obtenido P_a de la Ag P_m del ClAg

De donde

$$x = \frac{101'519 \times 143'39}{134'861} = 107'94$$

Y si de 143'39 peso molecular del cloruro argéntico (ClAg) restamos ahora 107'94 (peso atómico del metal), tendremos el del cloro. En efecto: $143.39 - 107.94 = 35.45$ peso atómico del cloro según STAS.

Y finalmente: si del peso molecular del ClK=74'59 restamos 35'45 (Cl) tendremos el peso atómico del potasio K=39'14.

Este procedimiento debería llamarse con más propiedad de *las transformaciones sucesivas*, reservando el calificativo de *analítico para el que consiste en analizar los compuestos que forman los cuerpos simples con otros de peso atómico conocido*.

Si empleando este último procedimiento deseamos averiguar el peso atómico del magnesio con relación al del oxígeno igual á 16, averiguaremos primero mediante la análisis la composición centesimal de su óxido. Y siendo esta de 60'28 de magnesio y 39'72 de oxígeno plantearemos la siguiente proporción.

Si con 39'72 de oxígeno se han combinado 60'28 de magnesio, con 16 de oxígeno (peso atómico de este cuerpo) ¿cuánto magnesio se combinará? (1)

$$39.72 : 60.28 :: 16 : x$$

$$\text{De donde} \quad x = \frac{16 \times 60.28}{39.72} = 24.28$$

Resulta, por tanto, que el peso atómico del magnesio es 24'28 cuyo número es muy aproximado al obtenido empleando el procedimiento de los calóricos específicos.

2.º—**Procedimiento por sustitución.**—Si quisiéramos determinar el peso atómico del magnesio ó del zinc por este procedimiento, investigaríamos la cantidad de dichos metales necesaria para producir 11'16 litros de hidrógeno, á la temperatura y presión normales, mediante el ácido sulfúrico.

Para la determinación se emplea un peso conocido de magnesio purísimo (0^{gm},3 á 0^{gm},4), y midiendo con un aparato apropiado el hidrógeno producido al reaccionar con el ácido sulfú-

(1) Esta proporción se funda, en que las cantidades de los cuerpos simples que se combinan para formar un compuesto definido, son siempre las representadas por los pesos atómicos (constantes de combinación) ó proporcionales á ellas.

rico, si con 0^{gm},30 de magnesio se han obtenido, por ejemplo, 0^{lit},14 de hidrógeno, el peso atómico (P_a) del metal se obtendrá diciendo: si treinta centigramos de magnesio sustituyen en el ácido sulfúrico á un peso de hidrógeno cuyo volúmen es de catorce centilitros, ¿cuánto magnesio (x) equivaldrá á once litros y treinta y dos centilitros, cuyo peso es 1 (unidad de pesos atómicos)

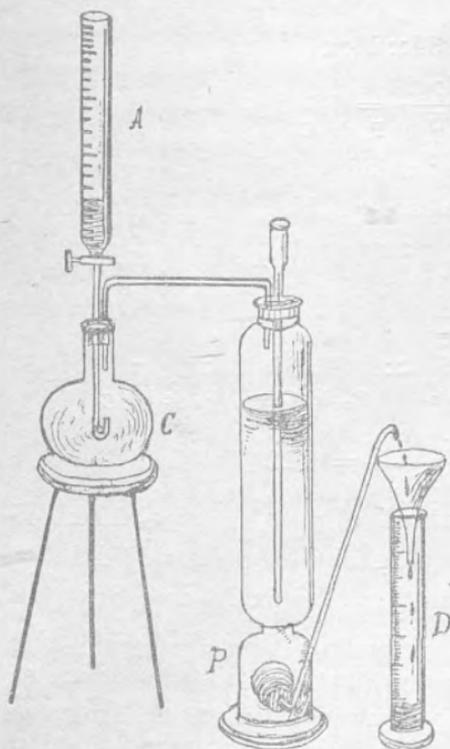
$$0'30:0'14::x:11'32$$

De donde
$$x = \frac{11,32 \times 0,30}{0'14} = \frac{24}{P_a \text{ del Mg.}}$$

Si quisiéramos determinar el peso atómico del sodio, deduciéndole de la cantidad de hidrógeno que se produce por la acción del alcohol acuoso sobre este metal, el cálculo y el modo de practicar la operación son análogos á los anteriores.

El grabado (*Fig. 32*) representa un aparato sencillo (FRENCH-PIÑERÚA) que puede emplearse en este último caso (1).

La bureta A y el tubo unido con ella, están llenos de alcohol acuoso. El matraz C que contiene un peso conocido de sodio, comunica con una campana P de secar gases, llena de agua, que es desalojada por el aire expulsado del aparato mediante el hidrógeno que se produce en la reacción, vertiéndose aquella en la probeta graduada D, que sirve para medirla, siendo el volúmen del líquido igual al del aire desalojado por el hidrógeno producido, restando el que



(Fig. 32).—Aparato FRENCH modificado por E. PIÑERÚA.

ocupa en el matraz el alcohol acuoso medido por la bureta A.

3.º—**Procedimiento sintético.**—Si queremos *averiguar el peso atómico del oxígeno por este procedimiento, bastará que determinemos la cantidad que se une con 24 gramos de magnesio durante su combustión en una cápsula ó crisol de porcelana.*

Para practicar esta operación, se quema cuidadosamente en una capsulita de porcelana un peso conocido de magnesio ($0^{\text{g}},4$ á $0^{\text{g}},5$), y se termina la combustión en atmósfera de oxígeno. Si con $0^{\text{g}},5$ de metal se han obtenido $0^{\text{g}},834$ de óxido, la cantidad de oxígeno que se ha combinado con aquel es de $0^{\text{g}},334$; y ahora con estos datos se plantea la proporción siguiente: si con cinco decigramos de magnesio se han combinado trescientos treinta y cuatro miligramos de oxígeno, con veinte y cuatro de magnesio (peso atómico de este metal) ¿cuánto oxígeno se combinará?

$$0'5:0'334::24:x$$

$$x = \frac{0'334 \times 24}{0'5} = \frac{16}{P_a \text{ del O.}}$$

STAS ha determinado el peso atómico de la plata, quemando $101'519$ gramos de plata en el cloro, y habiendo obtenido $134'861$ gramos de cloruro, como el peso representado por la fórmula de este último cuerpo es $143'39$, obtuvo el peso atómico de la plata diciendo:

$$134'861 \quad : \quad 101'519 \quad :: \quad 143'39 \quad : \quad x$$

ClAg obtenido Ag quemada P_m del ClAg P_a de la Ag.

De donde $x = \frac{101'519 \times 143'39}{134'861} = 107'94$

Y E. H. KAISER ha determinado el peso atómico del hidrógeno con relación al del oxígeno, igual á 16, quemando el hidrógeno ocluido por el paládio, mediante el óxido de cobre puro (procedimiento sintético); y habiendo obtenido en diez ensayos consecutivos $58'86263$ gramos de agua con $6'55880$ de hidrógeno, y admitiendo que en dicho compuesto existe un átomo de oxígeno por cada dos de hidrógeno, ha encontrado como peso

(1) Note on the Determination of Equivalent of sodium — *Chemical News.* — January, 29. — 1897. — London.

atómico de este cuerpo la cifra 1.0032 que es el número más probable que se ha obtenido hasta ahora.

El cálculo empleado ha sido el siguiente:

Restando del agua formada 58'86263, el hidrógeno empleado 6'55880, se halla el oxígeno que se ha combinado, que es igual á 52'30383,

Ahora se dice: si con 52'30383 de oxígeno se han combinado 6'55880 de hidrógeno, con 16 (peso atómico del oxígeno) ¿qué cantidad de hidrógeno, equivalente á dos átomos, se combinará?

$$52'30383 : 6'55880 :: 16 : 2x$$

$$\text{De donde} \quad 2x = \frac{16 \times 6'55880}{52'30383} = \frac{2'0064}{2} = 1'0032$$

P_a del H.

4.º—**Procedimiento mixto.**—STAS ha empleado este procedimiento para determinar el peso atómico del azufre, operando del siguiente modo.

De una parte ha reducido por el hidrógeno el sulfato argéntico (SO₄Ag₂) al estado de plata metálica, y de otra ha transformado directamente la plata en sulfuro (SAg₂).

Calentando en presencia del vapor de azufre 150 gramos de dicho metal, le han dado 172'2765 de sulfuro. Y 81'0232 de sulfato reducido por el hidrógeno le dieron 56'071 de plata.

Como en el sulfato la relación entre la plata y el azufre es la misma que en el sulfuro, en los 81'071 gramos de sulfato debe haber, además de los 56'071 de plata, 8'3275 de azufre. Y los 16'6247 que restan son de oxígeno.

En efecto: 150 de plata y 22'2765 de azufre que se han combinado para formar 172'2765 de sulfuro, están en la misma relación que 56'071 de plata y 8'3275 de azufre del sulfato.

Y también se verifica, que el peso de cuatro átomos de oxígeno (4 × 16) que entran en la fórmula del sulfato, *es al de uno de azufre* (x) del mismo compuesto, como 16'6247 de oxígeno, es á 8'3275 de azufre, que componen con la plata los 81'071 de dicho cuerpo.

$$4 \times 16 : x :: 16'6247 : 8'3275$$

$$\text{De donde } x = \frac{4 \times 16 \times 8.3275}{16.6247} = 32.06_{\text{Pa del S.}}$$

Se emplean también para determinar los pesos atómicos, procedimientos basados sobre ciertas propiedades físicas que están bajo la dependencia de la magnitud del átomo, como por ejemplo *el peso específico de las disoluciones*.

Así, considerando el berilio ó glucinio como un elemento trivalente, teniendo por tanto su cloruro la fórmula Cl_3Gl , el peso específico de sus disoluciones no entra en la série de los demás cloruros metálicos. Pero si se le atribuye el peso atómico 7, es decir, si se le considera como divalente, y á su cloruro con la fórmula Cl_2Gl , toda contradicción desaparece.

Y por último: merece especial mención por su importancia, *el procedimiento físico denominado electrolítico, fundado en que si hacemos pasar una corriente eléctrica por una serie de vasos conteniendo soluciones metálicas, las cantidades de metal que se depositan sobre el catodo, son para los que tienen la misma valencia, proporcionales á sus pesos atómicos*.

Para el estudio de este procedimiento recomendamos los trabajos de CLARK (1) y el de W. LEPLEY HARDIN (2) que por su gran extensión no podemos reproducir.

Este último Químico ha obtenido números tan exactos para los metales con que ha operado, que debe considerarse como el estudio práctico más cuidadoso hecho hasta el presente respecto á este asunto.

Así, por ejemplo, electrolizando una solución cianurada argéntica, preparada sometiendo á la acción del cianuro potásico otra de nitrato de plata conteniendo 0.31202 (in vacío) de esta sal, y habiendo obtenido un depósito metálico (plata pura) cuyo peso en el vacío era de 0.19812 , considerando el peso atómico del $\text{O}=16$ y el de $\text{N}=14.04$ ($\text{NO}_3=62.04$) el peso atómico P_a de la plata ha resultado ser

$$P_a = \frac{0.19812 \times 62.04}{(0.31202 - 0.19812)} = 107.914$$

(1) Journ. Am. Soc. XVIII, 1897.

(2) Chemical News-January, 15, 1897 (Determinación of Atomic Masses by the Electrolytic Methode).

Y efectuando diez operaciones consecutivas y tomando el peso medio, resultó el encontrado para dicho metal, igual á 107'926, que es el número más aproximado al de STAS (107'93) obtenido hasta el presente mediante procedimientos físicos.

Volúmenes atómico y molecular.—Se da el nombre de *volumen atómico y molecular de un cuerpo al cociente de su peso atómico (P_a), ó del molecular (P_m), por la densidad (D)* (1).

Cuando se comparan entre sí los volúmenes atómicos de ciertos cuerpos simples, ó los moleculares de muchos compuestos, se observa cierta regularidad. Así, por ejemplo, algunas series de elementos análogos como el cloro, bromo y yodo, tienen el mismo volumen atómico; pero hasta el presente no se ha formulado una ley general acerca de este fenómeno.

Cuanto á los volúmenes moleculares de los cuerpos, se ha observado también una cierta relación con su constitución química, como sucede con los sulfatos de la série magnésiana y los alumbres, que poseen respectivamente idénticos volúmenes.

Las primeras observaciones han sido hechas por H. KOPP y por BUFF.

El primero de los citados Químicos ha hecho las siguientes: *que á iguales diferencias en la constitución de los cuerpos corresponden otras idénticas en los volúmenes moleculares; que en las combinaciones orgánicas análogas, el volumen molecular varía próximamente 22 unidades por cada agrupamiento CH_2 , habiéndose comprobado dicha relación en los hidrocarburos, alcoholes, ácidos, éteres, aldehidos y ketonas; que los líquidos isómeros tienen el mismo volumen molecular, como por ejemplo los éteres y ácidos isoméricos; y, por último, que un átomo de oxígeno puede sustituir á dos de hidrógeno sin cambiar el volumen molecular.*

Estos hechos conducen á admitir, que el *volumen molecular de una combinación es igual, con pequeñas variaciones, á la suma de los volúmenes de los átomos que la forman.*

Y en los compuestos que poseen una composición atómica semejante, un mismo elemento posee siempre idéntico volumen atómico,

(1) Si en vez del P_m fuese el equivalente (E) el que se divide, se tendría el *volumen equivalente*.

lo cual puede servir como medio de comprobación de los pesos moleculares (1).

HUGO SCHIFF ha demostrado, examinando los *volúmenes equivalentes* de diversos cloruros, bromuros y ioduros, que existen entre cada serie semejanzas notables.

Y UGO ALVISI ha encontrado recientemente que los *volúmenes equivalentes* de los cloruros oscilan alrededor del número 26, que los de los bromuros son muy próximos á 32 y los de los ioduros 38. Los fluoruros le tienen próximamente igual á la mitad del que corresponde á los cloruros.

De donde resulta, que llamando E al equivalente, D á la densidad, y C á la constante, tenemos la fórmula siguiente:

$$\frac{E}{D} = C$$

De donde $E = C \times D$

y como hay una relación sencilla entre los equivalentes y los pesos moleculares, resulta que estos se pueden comprobar conocida la densidad D y la constante C (2).

Las diferencias regulares observadas entre estos y otros cuerpos entran en la ley del *parelosteroismo* de los grupos isomorfos, formulada por H. SCHRÖDER.

(1) Debemos advertir, que los pesos moleculares determinados mediante procedimientos que se basan en las propiedades de las disoluciones acuosas diluidas son siempre menores que los correspondientes á las fórmulas. Designando por P_m el peso molecular que corresponde á la fórmula, y P_s al obtenido con las soluciones, se puede establecer que $P_m = k P_s$, en cuya fórmula k representa siempre un número mayor que 1, pudiendo llegar á ser 2 y hasta 5. Y se observa, que con una misma disolución los diferentes procedimientos dan todos el mismo valor k. Un soluto diluido de cloruro potásico para el cual dicho coeficiente es 2, no sólo presenta un descenso del punto de congelación doble del que corresponde á su fórmula, sino que también la tensión del vapor, la presión osmótica, etc., son igualmente mayores y en la misma relación, no dependiendo el valor de k del procedimiento empleado, sino principalmente de la naturaleza del cuerpo disuelto.

Este fenómeno se explica actualmente mediante la teoría de la disociación electrolítica, admitiendo que los cuerpos se desdoblán, cuando están en solución diluida, en moléculas más sencillas, como el cloruro amónico cuando se calienta.

(2) Gazz. Chim. Ital. vol. I, Fasc. I, pág. 31.—1895.

VIII.

Determinación de las fórmulas empíricas de las substancias inorgánicas y orgánicas, y sus aplicaciones.—

Se llaman fórmulas *empíricas, experimentales ó prácticas*, aquellas que nos indican solo el número, naturaleza y proporción de los elementos que constituyen una molécula orgánica ó inorgánica. Y aquellas otras que representan, con arreglo á una hipótesis científica, el agrupamiento de los átomos en dichas moléculas se denominan *racionales*. Vamos ahora á ocuparnos sólo del modo de establecer las primeras.

Conociendo la proporción relativa de los elementos que entran en la composición de un cuerpo, el peso de su molécula, y los atómicos de sus elementos, se puede establecer la fórmula empírica con gran facilidad.

Si se han encontrado al analizar 100 partes de un compuesto inorgánico

$$P = 31'647$$

$$O = 65'293$$

$$H = 3'060$$

$$\hline 100'000$$

y su peso molecular es 98'02, se puede averiguar con gran facilidad, qué cantidades de dichos elementos químicos corresponden al peso molecular del cuerpo, cuya composición centesimal se cono-

ce, planteando y resolviendo las proporciones que ponemos á continuación:

$$100 : 31'647 :: 98'02 : x = 31'02 \text{ (P)}$$

$$100 : 65'293 :: 98'02 : y = 64 \text{ (O)}$$

$$100 : 3'060 :: 98'02 : z = 3 \text{ (H)}$$

Y así se sabe que en 98'02 partes (peso molecular) del cuerpo, hay 31'02 de fósforo, 64 de oxígeno y 3 de hidrógeno. Y dividiendo ahora estas cantidades por el peso del átomo de cada uno de los elementos á que corresponden, el cociente será el número de átomos de estos mismos cuerpos que entran en la molécula del compuesto.

$$\text{Así} \quad 31'02 : 31'02 = 1 \text{ (átomos de fósforo)}$$

$$64'00 : 16'00 = 4 \text{ (átomos de oxígeno)}$$

$$3'00 : 1'00 = 3 \text{ (átomos de hidrógeno).}$$

De donde la fórmula de la substancia (ácido ortofosfórico) será PO_4H_3 .

Supongamos ahora que se han encontrado mediante el análisis de un cuerpo orgánico, conteniendo carbono, hidrógeno y oxígeno, las cifras siguientes:

$$\text{C} = 40'00$$

$$\text{H} = 6'67$$

$$\text{O} = 53'33$$

$$100,00$$

y que el peso molecular del mismo es 60.

Con estos datos nos es muy fácil calcular las cantidades de carbono, hidrógeno y oxígeno que hay en 60 partes de la substancia, es decir, en la cantidad que representa el peso molecular de dicho cuerpo, por medio de las proporciones siguientes:

$$100 : 40'00 :: 60 : x = 24 \text{ (C)}$$

$$100 : 6'67 :: 60 : y = 4 \text{ (H)}$$

$$100 : 53'33 :: 60 : z = 32 \text{ (O)}$$

Luego si 60 representa el peso molecular de la substancia analizada, es decir, el peso de los átomos de carbono, de hidrógeno y de oxígeno contenidos en su molécula, para hallar el número respectivo de estos átomos, no habrá más que dividir las cantidades de carbono, hidrógeno y oxígeno por lo que pesa cada uno de los átomos de estos elementos, y el cociente será el número de ellos; números que colocados en forma de exponentes sobre cada uno de estos cuerpos, ó mejor dicho de sus símbolos, nos darán una expresión algebraica que será la fórmula empírica de la substancia analizada.

Así $24 : 12 = 2$ átomos de carbono
 $4 : 1 = 4$ " de hidrógeno
 $32 : 16 = 2$ " de oxígeno.

De donde la formula será $C_2H_4O_2$.

Si los resultados del análisis fuésen:

$$\begin{aligned} C &= 52.18 \\ H &= 13.04 \\ O &= \frac{34.78}{100.00} \end{aligned}$$

y el peso molecular = 46, se dirá

Si 100 de la substancia analizada contienen 52.48 de C., 46 contendrán 24 de este mismo elemento.

Si 100 de la misma substancia contienen 13.04 de H, 46 contendrán 6 de este cuerpo simple.

Si 100 del cuerpo sometido al análisis contienen 34.78 de O, 46 contendrán 16.

Y si ahora dividimos estos números 24—6—16 por los pesos atómicos respectivos de los citados elementos, el cociente será el número de átomos de la molécula del cuerpo.

Así $24 : 12 = 2$ átomos de C
 $6 : 1 = 6$ átomos de H
 $16 : 16 = 1$ átomo de O.

De donde la fórmula será C_2H_6O .

Este mismo procedimiento se adopta para llegar á deducir la fórmula de todas las substancias cuyo peso molecular se conoce, pero en algunos casos no es posible adquirir con certeza este dato. Entonces para llegar á establecer las fórmulas empíricas, se dividen los números que expresan la composición centesimal de la substancia por los pesos atómicos respectivos, es decir, el número que indica la proporción del carbono, si la substancia es orgánica, por el peso atómico de este cuerpo, igual á 12; el que representa la proporción del hidrógeno, por 1; el del oxígeno por 16; y el del nitrógeno por 14, etc.

De este modo se establecen las relaciones atómicas; y cuando estas son fraccionarias se expresan por números enteros, despreciando las fracciones, que no pueden menos de ser errores de experimentación, puesto que sabemos que las combinaciones se realizan siempre entre átomos invisibles.

Quando estas fracciones son muy considerables, se multiplican los cocientes obtenidos por un mismo número hasta que desaparezcan los fraccionarios.

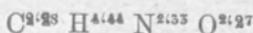
Ejemplo:

Composición centesimal de una substancia	{	Carbono.	27'40
		Hidrógeno.. . . .	4'44
		Nitrógeno.. . . .	31'71
		Oxígeno.	36'45
			100'00

Para hallar la relación que existe entre los átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno en la molécula del cuerpo, bastará efectuar las siguientes divisiones:

$$27'40 : 12 = 2'28. \quad - \quad 4'44 : 1 = 4'44. \quad - \quad 31'71 : 14 = 2'33. \quad - \quad 36'45 : 16 = 2'27.$$

Estos cocientes expresan las relaciones ponderales entre los elementos que constituyen el cuerpo, cuya fórmula tratamos de establecer, y la cual se puede representar del modo siguiente.



Pero como estos exponentes son fraccionarios, los reduciremos á enteros despreciando las fracciones, por ser todas menores de 0'5, en cuyo caso resulta la fórmula siguiente:



Pero esta no es la única que puede expresar la composición centesimal de la substancia, porque la relación 2:4:2:2 puede representarse por otros números enteros, como 4:8:4:4, y por 8:16:8:8, etc., y las fórmulas serían $C_4 H_8 N_4 O_4$, $C_8 H_{16} N_8 O_8$ y también $C_{16} H_{32} N_{16} O_{16}$... que son múltiplas de la fórmula $C_2 H_4 N_2 O_2$, y como ella expresarían la composición del cuerpo.

Para hacer una elección acertada de la fórmula correspondiente hay que averiguar su peso molecular ó estudiar sus metamorfosis, y elegir la que se presta más fácilmente para la interpretación de estas. Si la substancia fuese inorgánica se procede del mismo modo.

Las cifras obtenidas mediante el análisis no son jamás tan exactas como las que hemos consignado.

Si no son compatibles con la fórmula teórica, es decir, si resulta de esta determinación la imposibilidad de encontrar para los diversos átomos de que está formada la molécula, una medida común en armonía con la magnitud molecular encontrada, se debe inferir que el análisis no se ha practicado bien, ó que se trata de una substancia impura.

Las fórmulas establecidas como hemos dicho antes, es decir, las fórmulas atómicas, indican:

1.º—*Las relaciones ponderales de los elementos constituyentes de los cuerpos á que pertenecen.*

2.º—*Representan dos volúmenes de vapor del cuerpo considerado, puesto que su peso molecular se ha establecido ó concuerda con H_2 , que representa también dos volúmenes.*

3.º—*Nos dan á conocer la composición en volumen y su condensación.*

Así, por ejemplo, la fórmula del amoniaco NH_3 nos dice, que hay en el cuerpo un volumen de nitrógeno y tres de hidrógeno, condensado en dos; y la del cloruro de etileno $Cl_2C_2H_4$ nos

muestra, que está formado de dos volúmenes de C_2H_4 y otros dos de cloro, igual á 4 volúmenes condensados en dos (1).

Dichas fórmulas pueden servir para determinar el peso molecular del compuesto que representan.

Así, por ejemplo, si el cloroformo tiene por fórmula $CHCl_3$, y el peso atómico del carbono es 12, el del hidrógeno 1, y el del cloro 35'45, el peso molecular del cloroformo será 119'35; ó lo

(1) Las relaciones de analogía ó diferencia de los elementos nótanse con suma sencillez mediante las fórmulas. Escribamos á continuación las correspondientes á los principales compuestos hidrogenados de los metalóides.

HCl	H_2O	NH_3	CH_4
HBr	H_2S	PH_3	SiH_4
HI	H_2Se	AsH_3	
HF	H_2Te	SbH_3	

Las fórmulas de la primera columna hacen saltar á la vista la semejanza de los elementos halógenos. Mirándolas solamente, se ve que todos ellos se combinan con el hidrógeno en la relación sencilla de átomo á átomo, de volumen á volumen; que en el estado gaseoso las combinaciones respectivas ocupan dos volúmenes, suma de los que corresponden á los elementos aislados, y que por consiguiente en su síntesis no hay contracción. Sustituyendo el hidrógeno por elementos metálicos, las fórmulas de las sales que resultan manifiestan con toda claridad su semejanza, y confirman de nuevo la que existe entre los cuatro elementos halógenos. En la segunda columna se han puesto las fórmulas de las combinaciones de los metalóides anfígenos con el hidrógeno. Por ellas puede observarse que cada átomo de aquellos necesita dos de este elemento; que la combinación se efectúa entre un volumen gaseoso de cada cuerpo anfígeno y dos de hidrógeno; y que siendo el volumen gaseoso del compuesto igual á dos, y la suma de los volúmenes que se combinan tres, hay en la síntesis contracción que está representada por un tercio. También por la sustitución total ó parcial del hidrógeno de todos estos cuerpos por metales resultan combinaciones semejantes, cuya analogía se revela por sus fórmulas, y sirve á la vez para confirmar el aire de familia que tienen los cuatro elementos anfígenos. De un modo análogo se puede notar con el examen comparativo de las fórmulas correspondientes á los compuestos de los elementos de las familias del nitrógeno y carbono, la semejanza que hay entre los cuerpos simples que forman cada una de ellas. El cuadro de las combinaciones que estamos examinando revela también que la capacidad de combinación de diferentes elementos con uno dado es diversa, y que con respecto al hidrógeno va aumentando desde el cloro hasta el carbono.

Por las consideraciones que preceden queda demostrado, que las fórmulas químicas usadas hoy en la teoría atómico-molecular, expresan sencillamente un conjunto admirable de leyes y de relaciones, que unido á la universalidad de su lenguaje las convierte en recurso eficaz para todo progreso químico. (*Introducción al estudio de la Química por el Dr. D. E. MASCAREÑAS Y HERNÁNDEZ págs. 194-95.*)

que es lo mismo, *la suma de los pesos atómicos de los elementos que le constituyen, tantas veces tomados como sumandos como indican los exponentes que tienen en la fórmula los símbolos de aquellos.*

Pueden emplearse también *las fórmulas para deducir la densidad teórica de las substancias á que pertenecen*, puesto que la suma de los pesos atómicos que entran en sus moléculas es el peso molecular de cada una de ellas, y este se refiere á dos volúmenes de hidrógeno.—De donde se infiere, que la densidad D de un cuerpo al estado de vapor ó gaseoso, es igual á P_m : 28'76.

Así, por ejemplo, del cloro, cuyo peso molecular es $70'90=3545 \times 2$ (molécula biatómica), se hallará la densidad, dividiendo $70'90$ por $28'76$.

$$D_t = \frac{70'90}{28'76} = 2'46$$

Y si el cuerpo tuviere por fórmula $C_2H_4Cl_2$, cuyo peso molecular es $98'9$, su densidad será

$$98'9 : 28'76 = 3'43$$

Sirven también las fórmulas para calcular las cantidades de los componentes que deben emplearse para la preparación de otra cualquiera de un compuesto; ó para averiguar la que puede obtenerse de este con una determinada proporción de aquellos; y asimismo para deducir la cantidad de una substancia que forma parte de una combinación conocido el peso de esta (1).

Y por último: dada la fórmula de una substancia inorgánica ú orgánica *puede hallarse su composición centesimal de un modo sencillo.*

Si tratáramos de averiguar la composición centesimal del cloroformo, cuya fórmula es $CHCl_3$, su peso molecular $119'35$, y las cantidades de carbono, hidrógeno y cloro las expresadas

(1) Para el estudio de estos cálculos consúltese la obra titulada *Ejercicios prácticos de Química* por el Prof. D. Pedro Marcolain.—Málaga.

por la antedicha fórmula, en la que $C=12$, $H=1$ y $Cl=3 \times 35'45=106'35$, estableceríamos las siguientes proporciones:

$$\begin{array}{rcl} 119'35 : 12 & :: & 100 : x = 10'05 \text{ por } 100 \text{ de } C \\ 119'35 : 1 & :: & 100 : y = 0'84 \text{ por } 100 \text{ de } H \\ 119'35 : 106'35 & :: & 100 : z = 89'11 \text{ por } 100 \text{ de } Cl \end{array}$$

$$100'00$$

Si quisiéramos determinar la composición centesimal del óxido de magnésio, cuya fórmula es MgO , su peso molecular $40'28$, y las cantidades de magnésio y óxido $24'28$ y 16 respectivamente, plantearíamos las siguientes proporciones que nos dan los valores de x é y , ó sea la composición centesimal del compuesto,

$$\begin{array}{rcl} 40'28 : 24'28 & :: & 100 : x \text{ (Mg por } 100) \\ 40'28 : 16'00 & :: & 100 : y \text{ (O por } 100) \end{array}$$

De donde, la composición centesimal del óxido magnésico es igual á

$$\begin{array}{rcl} \text{Magnésio} & = & 60'28 \\ \text{Oxígeno} & = & 39'72 \\ \hline & & 100'00 \end{array}$$

Conociendo la fórmula empírica de un cuerpo aislado al estado de pureza, resta determinar su función química: pero es necesario antes saber lo que es la valencia ó capacidad de combinación de los átomos, y conocer las leyes de su encadenamiento.

Valencia ó dinamicidad de los átomos de los cuerpos simples.—Los elementos no poseen todos la misma capacidad de combinación: su aptitud para unirse con otros cuerpos simples tiene grados diversos.

Así vemos, que un átomo de hidrógeno se une con otro de cloro en el ácido clorhídrico; que dos átomos de hidrógeno lo verifican como uno de oxígeno en el agua; que tres átomos de hidrógeno constituyen con uno de nitrógeno el amoniaco; y, por fin, que un átomo de carbono puede combinarse con cuatro de hidrógeno como en el metano ó formeno.

Vemos, pues, que 1, 2, 3, 4 átomos de hidrógeno se combinan respectivamente con los átomos de los cuerpos cloro, oxígeno, nitrógeno y carbono como representan las fórmulas siguientes:



De modo, que si consideramos el átomo de hidrógeno como *unidad de valencia ó fuerza de combinación*, diremos que el cloro es *monovalente ó monodínamo*, que el oxígeno es *divalente ó didínamo*, el nitrógeno *trivalente ó tridínamo*, y el carbono *tetravalente ó tetradínamo*.

Resumiendo lo que antecede, diremos que se designa con el nombre de **valencia**, la capacidad de combinación de los átomos con relación al hidrógeno ú otro cuerpo simple ó compuesto monovalente como él.

O de otro modo, la **valencia** es la propiedad que poseen los átomos de los cuerpos de unirse con cierto número determinado de átomos ó de moléculas incompletas de un radical simple ó compuesto que se elige como unidad, ó que son de valencia conocida, quedando satisfecha recíprocamente esta su potencia de combinación, pudiendo reemplazarse mutuamente en un compuesto de que formen parte.

No debe confundirse la afinidad de los átomos, cuya fuerza los mantiene unidos á cierta distancia constituyendo las moléculas de los cuerpos, con su potencia de combinación ó valencia, así como no confundimos la fuerza magnética con la potencia de los imanes, ó sea con el número de kilogramos de peso que podemos suspender de su armadura y que estos pueden soportar.

Un átomo monovalente no es sólo el que satisface su fuerza de combinación uniéndose con un átomo de hidrógeno, sino también el que puede sustituirle en una molécula cualquiera sin alterar su equilibrio. Y los átomos divalentes, trivalentes, etcétra, son asimismo los que pueden ocupar el lugar de dos, tres, etc. átomos de hidrógeno en el edificio molecular, sin que tampoco este se altere, como por ejemplo el oxígeno entre los primeros, y el nitrógeno entre los segundos.

Y decimos que no sólo los que se combinan con uno, dos, tres, etc. átomos de hidrógeno, son monodínamos, didínamos,

tridínamos, etc., sino también los que pueden reemplazar á estos en una combinación, porque toda molécula puede concebirse como un sistema de átomos en equilibrio, en el cual cada uno de ellos representa una fuerza; y, por tanto, para que el equilibrio subsista es necesario que la resultante de todas las demás fuerzas residentes en los otros átomos, sea igual y contraria á la del átomo que se considera.

Así, en la molécula del aldehído propiónico ó propanal, cuya fórmula es C_3H_6O , sólo podemos darnos cuenta del equilibrio entre sus átomos, á condición de que la fuerza representada por cada uno de ellos sea exactamente equilibrada por la resultante de las fuerzas que representan los demás. De modo que C_3H_6 debe representar la misma fuerza que O'' , y C_3H_5O la misma que H' ; y en la molécula del alcohol etílico ó etanol C_2H_5OH el grupo C_2H_5 tiene el mismo valor que $(OH)'$, y éste el mismo que H ; y, por consiguiente, cuando se sustituye un átomo de hidrógeno ó el oxihidrilo por otro de cloro, es evidente que es lo mismo que combinar este átomo con el grupo atómico que antes estaba unido con el hidrógeno ú oxihidrilo y era susceptible de equilibrarle, teniendo, por tanto, el mismo valor que él.

La valencia de los átomos se indica en la notación química por medio de vírgulas, ó de cifras romanas á partir de cuatro, colocadas á la derecha y en la parte superior de los símbolos de los elementos; y también trazando á su alrededor tantos guiones como dinamicidades ó valencias tenga el átomo.

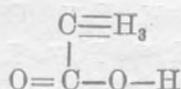
En la escritura de las fórmulas se trazan entre los átomos de los elementos tantas líneas de unión como valencias ó dinamicidades equilibran entre sí. Así en la fórmula del agua $H-O''-H$ el átomo de oxígeno satura sus dos dinamicidades con los dos átomos de hidrógeno de los lados, y por eso se trazan entre cada átomo de H y el de O las dos líneas de unión.

La fórmula $O=C\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ nos muestra que el átomo de carbono equilibra dos valencias con el oxígeno, y otras dos con el hidrógeno.

no. Y la $\begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv H_3 \end{matrix}$ nos dice que dos átomos de carbono han equili-

brado entre sí una valencia, y que las otras tres de cada uno de aquellos están saturadas por tres de hidrógeno

Y, por fin, la fórmula



que también se escribe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO.OH} \end{array}$ (ácido etanóico), nos dice que la

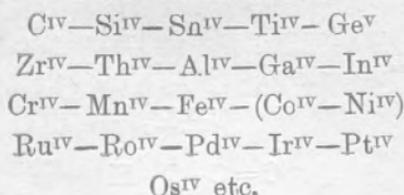
molécula de este cuerpo está constituida por dos átomos de carbono que han neutralizado entre sí una valencia; que las otras tres de uno de los dos átomos de carbono están saturadas por tres átomos de hidrógeno, y que las tres del otro están equilibradas por un átomo de oxígeno que es divalente, y por un residuo $-\text{O}-\text{H}$ (oxihidrilo) que es monovalente.

La medida de la *verdadera equivalencia* de los átomos reside en la dinamicidad de que estamos tratando, puesto que ésta fija la relación en que son aptos para reemplazarse mutuamente en las moléculas, sin modificar su estado de saturación. Así, el átomo de cloro equivale á un átomo de hidrógeno, el de oxígeno á dos del mismo cuerpo, el de nitrógeno á tres, el de carbono á cuatro, y la sustitución de estos cuerpos se efectúa en las relaciones indicadas.

No es sin embargo correcto llamar *equivalencia de los átomos* á este valor de sustitución, porque cambia como diremos luego, según la naturaleza de los que se hallan en presencia y las condiciones en que se realiza la combinación.

Al lado de los cuatro tipos ya establecidos, $\text{Cl}'-\text{O}''-\text{N}'''$ y C^{IV} , se agrupan otros elementos constituyendo grupos que tienen la misma dinamicidad ó valencia. Y así tenemos las siguientes agrupaciones de cuerpos simples:

<i>Monovalentes.</i>	<i>Divalentes.</i>	<i>Trivalentes.</i>
$\text{F}'-\text{Cl}'-\text{Br}-\text{I}'$	$\text{O}''-\text{S}''-\text{Se}''-\text{Te}''$	$\text{N}'''-\text{P}'''-\text{As}'''-\text{Sb}'''-\text{Bi}'''-\text{B}'''$
$\text{Li}'-\text{Na}'-\text{K}'-\text{Rb}'$ y Cs'	$\text{Ba}''-\text{Sr}''-\text{Ca}''$	$\text{Va}'''-\text{Ta}'''-\text{Nb}'''$
Tl' y Ag'	$\text{Gl}''-\text{Mg}''-\text{Zn}''-\text{Cd}''$	Au''' etc.
	$\text{Fe}''-\text{Cu}''-\text{Hg}''$ (Pb'') etc.	

Tetravalentes.

La cifra 4 no expresa el *máximum* de capacidad de saturación de los cuerpos simples.—Hay entre ellos algunos que son *quintivalentes* en ciertas circunstancias, como sucede con la mayor parte de los *tridínamos*, y algunos son *hexavalentes* como el molibdeno y tungsteno, etc.

Los principales procedimientos empleados para determinar la valencia ó dinamicidad de los elementos son los siguientes:

1.º *El exámen de sus combinaciones hidrogenadas, ó de las que forman con otro elemento monovalente cualquiera, como por ejemplo el cloro, ó con los radicales orgánicos hidrocarbonados como el metilo, etilo, propilo, etc., quedando en estos casos determinada la valencia del elemento por el número máximo de átomos de hidrógeno ó de cloro con que se unen, y también por el de moléculas incompletas del radical compuesto que entran en la unidad de reacción (molécula) de los compuestos que examinamos.*

2.º—*La ley de AVOGADRO y de GERHARDT.*—Este es el más general y más seguro, que ha sido aplicado á un número considerable de elementos para determinar las veces que está contenido el peso equivalente en el elemental ó atómico.

3.º—*La composición de los diferentes grados de oxidación y su isomorfismo con los demás óxidos, ó en general su analogía.*

Así, por ejemplo, se ha establecido la valencia del *ferrosum* y *ferricum*.

4.º—*La capacidad calorífica según la ley de DULONG y PETIT.*

REGNAULT y CANNIZARO han establecido mediante este procedimiento la distinción *entre los metales monovalentes y divalentes.*

5.º *La ley de la periodicidad de MENDELÉEFF* que ha servido para establecer la valencia del cério, urano, ítrio, etc.; y sobre todo la del *gálio, escándio y germánio.*

6.º—Por el *peso específico de los solutos de cloruros metálicos* (BOURDAKOFF), y mediante otras propiedades físicas, como el *punto de congelación* (véase pág. 291), *tensión superficial*, etc. de las disoluciones salinas.

Tal es en su parte fundamental la doctrina de la valencia ó dinamicidad.—Bueno será advertir, que el principio en que reposa está muy lejos de ser absoluto. Los partidarios de la invariabilidad de la valencia han tenido que recurrir á las hipótesis más variadas para explicar las numerosas excepciones que se observan.

La ley de las proporciones múltiples nos enseña, que un mismo elemento puede unirse en muchas proporciones con otro elemento, y esto es en efecto lo que se verifica.

Así que lo único que podemos afirmar es, *que la valencia ó dinamicidad de los cuerpos simples indica la manera más frecuente de efectuarse las combinaciones en las condiciones físicas ordinarias.*

El nitrógeno, por ejemplo, puede ser bi, tri, ó quintivalente. En el óxido nítrico $N^{\text{II}}=O$ es bivalente, en el amoniaco $N^{\text{III}}\equiv H_3$ es trivalente, en el cloruro amónico $Cl-N^{\text{III}}\equiv H_3$ es quintivalente.

Y del mismo modo el carbono es bivalente en el compuesto $C^{\text{II}}=O$ y tetravalente en el $O=C^{\text{IV}}=O$.

La valencia no es, pues, absoluta. Esto no obstante, creemos que cada elemento tiene una valencia máxima en relación con su propia naturaleza y condiciones físicas especiales. La causa de que estas combinaciones que corresponden al *máximum* de saturación no se produzcan siempre, depende de que no son estables en las condiciones en que se opera. Esto es, á lo menos, lo que pasa en los compuestos del carbono y en la mayoría, casi todas las combinaciones inorgánicas.

En el cuadro adjunto se consignan las dinamicidades variables de los elementos y la máxima que hasta el presente se ha observado.

VALENCIA DE LOS ELEMENTOS

NOMBRE DE LOS ELEMENTOS	Valencia variable	NOMBRE DE LOS ELEMENTOS	Valencia variable
Aluminio.. . . .	Al ^{IV}	Manganeso. . . .	Mn ^{II, VII}
Antimonio. . . .	Sb ^{III, V}	Mercurio.. . . .	Hg ^{II}
Azufre.. . . .	S ^{II, IV, VI}	Molibdeno. . . .	Mo ^{VI}
Arsénico.. . . .	As ^{III, V}	Nikel.	Ni ^{II}
Bario.	Ba ^{II}	Niobio.. . . .	Nb ^V
Bismuto.	Bi ^{III, V}	Nitrógeno. . . .	N ^{III, V}
Boro.	B ^{III}	Oro.	Au ^{III}
Bromo.. . . .	Br ^{I, VII}	Osmio.. . . .	Os ^{IV, VI}
Cádmio.	Cd ^{II}	Oxígeno:	O ^{II}
Césio.	Cs ^I	Paladio.. . . .	Pd ^{II, IV, VI}
Calcio.	Ca ^{II}	Plata.	Ag ^I
Carbono.	C ^{II, IV}	Platino.	Pt ^{II, IV, VI}
Cerio.	Ce ^{IV}	Plomo.	Pb ^{II, VI}
Cloro.	Cl ^{I, VII}	Potásio.	K ^I
Cromo.. . . .	Cr ^{II, IV, VI}	Ródio.	Ro ^{II, IV, VI}
Cobalto.	Co ^{II, IV}	Rubidio.	Rb ^I
Cobre.	Cu ^{II}	Rutenio.	Ru ^{IV, VIII}
Didímio.	Di ^{IV}	Selénio.	Se ^{II, IV, VI}
Erbio.	Er ^{III}	Silicio.	Si ^{IV}
Estaño.. . . .	Sn ^{IV}	Sódio.	Na ^I
Estroncio. . . .	Sr ^{II}	Tántalo.	Ta ^V
Fósforo.	P ^{III, V}	Teluro.	Te ^{II, IV, VI}
Fluor.	F ^I	Tálio.	Tl ^{I, III}
Glucinio.	Gl ^{II}	Tório.	To ^{IV}
Hidrógeno. . . .	H ^I	Titano.. . . .	Ti ^{IV}
Hierro.. . . .	Fe ^{II, IV, VI}	Tungsteno. . . .	W ^{VI}
Indio.	In ^{III}	Uranio.	U ^{VI}
Iridio.	Ir ^{IV, VI}	Vanadio.	V ^V
Iodo.. . . .	I ^{I, VII}	Ytrio.	Y ^{III}
Lantano.	La ^{IV}	Zinc.. . . .	Zn ^{II}
Lítio.	Li ^I	Zircónio.	Zr ^{IV}
Magnesio. . . .	Mg ^{II}		

Los partidarios de la valencia absoluta adoptan como tipos ciertas combinaciones binarias de las más estables ó más frecuentes, que ellos consideran apropiadas para caracterizar á un elemento y dar la medida de su valencia. Designando un elemento cualquiera por E y otro monovalente por X, representan por ejemplo los cuerpos del grupo del cloro por el tipo EX, lo cual nos dice que el cloro y sus congéneres son univalentes.

Pero el iodo da, independientemente del protocloruro, un tricloruro de la forma EX_3 .

Para el nitrógeno y sus congéneres adoptan el tipo EX_3 , pero se sabe que estos elementos pasan al EX_5 , como sucede en el $ClNH_4$, IPH_4 , el Cl_3P , Cl_3Sb etc,

El platino le incluyen en el tipo EX_4 pero puede adquirir una valencia igual á EX_6 en el cloroplatinito, y otra EX_8 en el cloroplatinato.

Y por fin: ciertos metales correspondientes al tipo EX_2 pasan al EX_4 como sucede con el cobre, magnesio, etc.

Es imposible, como se ve, trazar con seguridad para ciertos elementos los límites de la saturación.

Algunos Químicos para explicar las combinaciones antedichas, que no corresponden al tipo en que los elementos se hallan incluidos, dicen que no son verdaderas *combinaciones atómicas* sino compuestos especiales llamados *moleculares*. Así el Cl_3I (triclouro de iodo) suponen que resulta de la superposición de dos moléculas saturadas: una el ClI (protoclouro de iodo), y la otra $Cl-Cl=Cl_2$. De donde, $Cl_3I = ClI + Cl_2$. Persistiendo, por tanto, el tipo EX dicen que el iodo es sólo monovalente.

La misma interpretación dan respecto al $ClNH_4$ (cloruro de amonio) los Cl_3P y Cl_3Sb (percloruros de fósforo y de antimonio) el IPH_4 (ioduro de fosfónio), etc., formados según esta hipótesis, que se denomina de las *combinaciones moleculares*, por dos moléculas distintas



Así, el cloruro amónico $ClNH_4$ le suponen constituido de $NH_3 + ClH$; el ioduro de fosfónio $IPH_4 = PH_3 + IH$; el penta-

cloruro de fósforo $\text{Cl}_5\text{P} = \text{Cl}_3\text{P} + \text{Cl}_2$; y el percloruro de antimonio $\text{Cl}_5\text{Sb} = \text{Cl}_3\text{Sb} + \text{Cl}_2$.

Y lo mismo se aplica esta hipótesis á los compuestos orgánicos, como por ejemplo, al clorhidrato de óxido de metilo de FRIEDEL, suponiéndole formado por la agregación de las moléculas ClH y $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, conservando así el cloro y el oxígeno sus tipos dinámicos correspondientes EX y EX_2 . Según esto, habría que admitir en Química dos clases de combinaciones: las *atómicas*, constituidas de modo que sus átomos forman una molécula que reducida al estado gaseoso ocupa dos volúmenes; y las *moleculares* producidas por la superposición de dos moléculas más sencillas que representan cuatro volúmenes de vapor.

Esta hipótesis establece, como vemos, una diferencia muy clara entre las dos clases de compuestos citados. Los primeros son susceptibles de pasar al estado de vapor sin que su molécula ocupe más de dos volúmenes; y los segundos se excinden ocupando cuatro volúmenes, lo cual se comprueba cuando se someten á la acción del calor. Pero en la actualidad esta anomalía se explica por la disociación que experimentan, no sólo estos compuestos, sino también otros muchos que no son *bimoleculares* á la temperatura ordinaria.

La mayoría de los Químicos rechazan esta hipótesis.

Mr. AD. WURTZ afirma en su obra titulada *La Teoría atómica* que no puede admitirse por manera alguna que un verdadero compuesto químico esté formado por la adición simple ó soldadura de dos moléculas, conservando su individualidad después de la unión. Las combinaciones de que se trata, dice, son verdaderos compuestos químicos que se disocian y se descomponen cuando se les calienta, como otros muchos (1).

Según este sabio, es la atracción atómica, y no la molecular, la que determina la formación de los compuestos llamado- bimoleculares.

El amoniaco se combina en frío con el ácido clorhídrico, se-

(1) AD WURTZ.—*La Théorie Atomique*.—Quatrième édition pág 179.—Paris.—Félix Alcan—Edit. 1886.

gún opina este Químico, sencillamente por virtud de los restos de energía ó afinidad que posee el nitrógeno, ó acaso también el cloro.

Lo cual entraña, como vemos, un cambio en la valencia ó dinamicidad de los elementos, por razón de los nuevos cuerpos que intervienen en el compuesto y las condiciones diferentes en que se hallan.

La fórmula del clorhidrato de óxido de metilo, dice Wurtz que se explica perfectamente. admitiendo que el *oxígeno se convierte en cuadrivalente ó el cloro en trivalente*.



Y consideraciones análogas hace para darse cuenta de la existencia de un gran número de compuestos complejos, sales dobles y combinaciones diversas encerrando agua, que no se ajustan á la valencia común ú ordinaria de los elementos que las forman.

En una *Memoria* publicada recientemente por A WERNER (1) acerca de la constitución molecular de las metalaminas, los hidratos, sales dobles, etc., expone un nuevo concepto numérico, de carácter transitorio, acerca de los átomos, y establece los *números de coordinación*.

El número de coordinación de un átomo es, según este Químico, la cifra que expresa cuantos átomos ó grupos de estos (radicales ó residuos) pueden unirse con él independientemente de la valencia.

Diferiendo de todo lo que se ha dicho hasta ahora, escribe WERNER, se debe admitir que la unión de dos átomos no se produce sólo necesariamente por la saturación recíproca de su potencia de combinación, cosa que no se sabe todavía de qué depende, sino que á veces pueden unirse directamente con un número mayor de otros átomos que el que corresponde á la dinamicidad ó valencia observada más generalmente.

(1) Zeitsch. f. anorg. Chem. III. 267.

Un átomo de hierro, dice, se combina con tres átomos de cloro (Cl_3Fe), y según la teoría de la valencia ó dinamicidad la fuerza máxima de combinación de dicho átomo debe estar satisfecha ó agotada, y esto no obstante se combina con tres moléculas de cloruro potásico, de cloruro amónico, etc., para formar los compuestos $(\text{Cl}_6\text{Fe})'''\text{K}_3$, $(\text{Cl}_6\text{Fe})'''(\text{NH}_4)_3$, etc.

WERNER afirma y comprueba experimentalmente, que en los cuerpos citados los seis átomos de cloro están unidos directamente con el hierro formando un residuo ó radical $(\text{Cl}_6\text{Fe})'''$ tridinamo, cuya existencia la explica por la propiedad del átomo trivalente del metal de poderse unir con seis grupos negativos, cualidad representada en este caso por el número de coordinación igual á 6.

El concepto de la valencia, dice, no se modifica porque se admitan los números de coordinación. Cuando consideramos el radical complejo $(\text{Cl}_6\text{Fe})'''$ el metal es tridinamo y el radical tiene tres valencias no saturadas, pudiendo por tanto unirse con tres átomos de potasio, tres grupos del amonio, etc.

Estos números, según el Químico citado, sirven para referir las diversas clases de compuestos inorgánicos complejos á tipos de combinación semejante, con el fin de precisar después las relaciones que tienen entre sí, y poder formular los principios sobre que podrá acaso fundarse una nueva teoría acerca de la constitución de estos compuestos.

Los números de coordinación son, como se ve, para los compuestos resultantes de la unión de varias moléculas simples, lo que la valencia para los de constitución más sencilla.

En resúmen: la doctrina de la valencia, dinamicidad, ó atómicidad como dicen los franceses, cualquiera que sea la manera como se considere, presenta actualmente incertidumbres y dificultades que no se resuelven sino con hipótesis más ó menos arbitrarias.

Esto explica por qué tiene algunos detractores, que después en la práctica sacan gran provecho de ella.

Sería injusto negar que la teoría de la valencia tiene un fondo de verdad, que subsistirá á través de todas las transformaciones que esté llamada á experimentar.

Es innegable además, que tal como es en la actualidad presta servicios importantísimos á la ciencia, como lo prueban las fórmulas de constitución á que ha dado origen, y que han sido la base de numerosas síntesis de cuerpos que tienen gran aplicación á las necesidades de la vida humana.

Un hecho que no queremos pasar en silencio, y con el cual terminaremos, es que los cambios de la capacidad de saturación de los elementos, ó lo que es lo mismo *la progresión de la afinidad*, se verifica de una manera general de tal modo, que los cuerpos simples de valencia *par* engendran de preferencia, y á veces exclusivamente, compuestos del tipo EX_2 , EX_4 , EX_6 etc.; y los de valencia *impar* dan origen á combinaciones de la forma EX , EX_3 , EX_5 etc.

Sin enumerar todos los cuerpos simples, citaremos transcribiéndolos del libro citado de Mr. AD. WURTZ, los siguientes ejemplos:

ELEMENTOS DE VALENCIA IMPAR

La progresión de las valencias se verifica según los números impares, en los elementos pertenecientes á los grupos que se consignan á continuación:

- | | | |
|-------------------------------------|---|--|
| 1.º—Grupo del hidróg. ^o | } | HIDRÓGENO, METALES ALCALINOS, PLATA, ORO, TÁLIO: <i>univalentes y trivalentes</i> . |
| 2.º—Grupo del cloro. | | CLORO, BROMO, IODO: <i>univalentes, trivalentes, quintivalentes, septivalentes</i> ,
BORO: <i>trivalente</i> . |
| 3.º—Grupo del nitrógen ^o | | NITRÓGENO, FÓSFORO, ARSÉNICO: <i>trivalentes, quintivalentes</i> .
VANADIO, ANTIMONIO, BISMUTO, NIÓBIO, TÁNTALO: <i>trivalentes, quintivalentes</i> . |

ELEMENTOS DE VALENCIA PAR

La progresión de las valencias se verifica según los números pares en los elementos que pertenecen á los grupos siguientes:

- | | | |
|--|---|---|
| 1.º—Grupo del oxígeno. | } | EL OXÍGENO <i>es bivalente.</i>
EL AZUFRE, EL SELÉNIO, EL TELURO <i>son bivalentes, cuadrivalentes y hexavalentes.</i> |
| 2.º—Grupo del carbono. | { | EL CARBONO, EL SILICIO, EL TITANO, EL ZIRCONIO, EL ESTAÑO, <i>son cuadrivalentes, ó divalentes y cuadrivalentes.</i> |
| 3.º—Grupos de metales de valencia par. . . | } | CÁLCIO, MAGNESIO, ZINC, HIERRO, MANGANESO: <i>bivalentes y cuadrivalentes.</i>
CROMO, MOLIBDENO, TUNGSTENO: <i>bivalentes, cuadrivalentes y hexavalentes.</i>
PLATINO, PALADIO: <i>etc., bivalentes, cuadrivalentes, hexavalentes y octovalentes.</i> |

Finalmente: la progresión de las valencias ó dinamicidades de los cuerpos nos recordará *la ley de las proporciones múltiples*, con la cual tiene grande analogía. Debemos, pues, admitir para los átomos de los elementos valores de combinación diferentes según los compuestos de que forman parte.

Y reconocida su utilidad en Química, retendremos como dice WURTZ la hipótesis citada, en tanto que una noción más general permita la explicación de mayor número de hechos.

Restos, Residuos y Radicales.—Todo átomo ó todo grupo de átomos capaz de transportarse de una combinación ú otra por doble descomposición; recibe el nombre de radical.

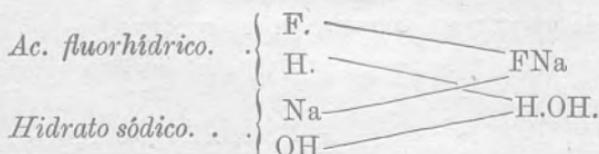
Este puede ser *simple*, cuando no está formado más que de un solo átomo; y *compuesto*, cuando está constituido de dos ó más, desempeñando el papel en las transformaciones químicas de un cuerpo simple.

Entre los radicales hay muchos que pueden aislarse, y otros que no pueden existir al estado de libertad, ni entrar directamente en combinación.

Si consideramos la siguiente reacción



que podemos representar del modo siguiente:

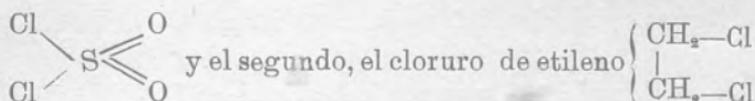


Observaremos que los átomos fluor, hidrógeno, sódio, y el grupo (OH) monovalente, son transportados de un compuesto á otro por doble descomposición.

Pues bien: á dichos átomos, y al grupo (OH), residuo de la molécula de hidrato de sodio, se les da el nombre de radicales: los primeros son simples y el último compuesto.

El gas sulfuroso ó sulfurilo = SO₂, y el etileno $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_2- \end{array} \right.$ son también ejemplos de radicales compuestos aislables, pudiéndose unir con el cloro como lo harían los cuerpos simples.

El primero (SO₂) se combina con dicho cuerpo halógeno, para dar el cloruro de sulfurilo, cuyo esquema es el siguiente:



Ya se ha dicho anteriormente que los átomos ó radicales simples tienen valencias ó dinamicidades diversas. Pues bien, igualmente los radicales compuestos presentan grados variables en su valencia: unos son monovalentes, como los átomos de cloro, bromo, iodo, etc, y otros son plurivalentes, como el oxígeno, nitrógeno, carbono, etc.

Antes se consideraban los radicales compuestos como grupos de átomos íntimamente unidos, capaces de pasar intactos de un cuerpo á otro sin excindirse, haciendo el papel de un cuerpo simple, diferenciándose sólo de estos por su fórmula empírica, y pudiendo sustituirse entre sí. Aunque todo es rigurosamente cierto, en la actualidad sabemos algo más: nos damos cuenta de sus propiedades, y gracias á las indicaciones suministradas por la teoría de la valencia de los átomos, y á las ideas relativas á la saturación de estos entre sí, se ha



llegado á descubrir su génesis, su estructura, y á determinar las conexiones con los demás átomos en las combinaciones en que entran.

Los eminentes Químicos FRANKLAND, KOLBE, BÆYER, CAHOURS, WURTZ, KEKULÉ han demostrado sucesivamente, que los cuerpos no llegan á un grado de equilibrio verdaderamente estable sino cuando sus átomos están saturados.

Y he aquí el origen de todas las propiedades de los radicales compuestos. *Las moléculas se dice que están saturadas, cuando las capacidades de combinación de sus átomos respectivos se encuentran agotadas, y tales moléculas no dan derivados por adición; pero cuando se eliminan átomos ó grupos de átomos representando una, dos, tres, cuatro valencias ó unidades de saturación, los restos ó residuos adquieren una capacidad de combinación, ó un valor de sustitución, correspondiente á la pérdida que han experimentado, convirtiéndose así en radicales univalentes, divalentes, trivalentes, cuadrivalentes, etc.*

Algunos ejemplos aclararán estas ideas.

Si de la molécula saturada del amoniaco $\text{H}-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ elimina-

mos un átomo de hidrógeno, el residuo $-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ que estaba combi-

nado con un átomo de hidrógeno, tiene una sola capacidad de saturación libre, y este residuo monovalente se llama *amidógeno*.

No pudiendo existir en el estado de libertad y teniendo una valencia libre se dobla su molécula cuando queremos aislarle, y da origen al diamidógeno $\text{H}_2=\text{N}-\text{N}=\text{H}_2$, designado con el nombre de *hidrazina*.

Si del primitivo amoniaco, molécula saturada, quitamos dos átomos de hidrógeno, tenemos entonces un resto $\text{HN}=\text{}$, que tiene dos capacidades de saturación libres, y se denomina *imidógeno*.

No pudiendo tampoco existir libre este residuo, se dobla su molécula y da el cuerpo $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$ llamado *diimidógeno*, que

no se ha podido aislar; pero se conocen una infinidad de derivados que son los compuestos del carbono llamados *azóicos*, resultantes de la sustitución de dos átomos de hidrógeno por dos residuos univalentes de moléculas carbonadas.

Podríamos, por último, quitar al NH_3 sus tres átomos de hidrógeno, y tendríamos un resto ó residuo trivalente $\text{N}\equiv$ que tampoco existe en estado libre.

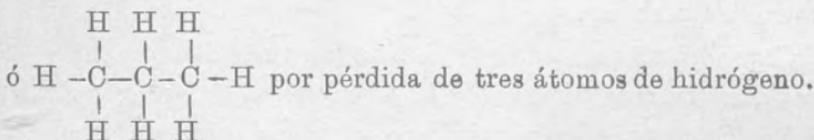
El nitrógeno gaseoso es $\text{N}\equiv\text{N}$, es decir, una molécula del cuerpo constituida por dos átomos, que cambian entre sí sus tres capacidades de saturación.—Y de acuerdo con estas ideas, se ha definido la molécula de los cuerpos, tanto simples como compuestos, diciendo: *la molécula es la cantidad de las diferentes substancias que puede existir en estado de libertad y entrar en reacción.*

Si á una molécula de ácido ortofosfórico $\text{O}=\text{PO}$ $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ se le

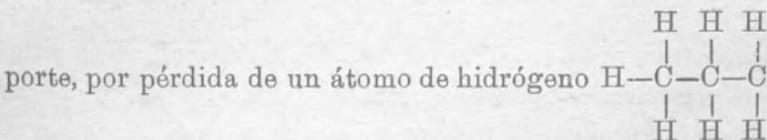
quitan los tres oxihidrilos, que son grupos monovalentes, se tendrá un residuo $\equiv\text{P}\equiv\text{O}$ llamado *fosfórido* que es trivalente. Y si

del alcohol glicérico (glicerina) C_3H_5 $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ separamos sus tres

oxihidrilos, tendremos un radical $\text{C}_3\text{H}_5\equiv$ que tiene tres valencias libres, y es por tanto trivalente, llamado *glicerilo*, que se considera en la actualidad derivado del hidrocarburo $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$



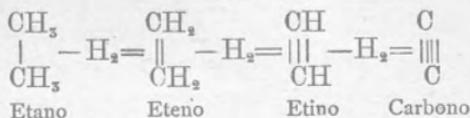
Y de igual modo el radical C_3H_7 (propilo), que es univalente, se puede considerar derivado del mismo hidrocarburo so-



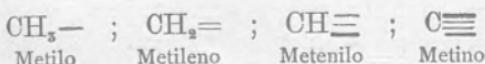
Y por último: si del metano, primer compuesto satura-

do de carbono é hidrógeno, cuya fórmula es $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ elimi-

namos un átomo de hidrógeno, tendremos un radical $-\text{C}\equiv\text{H}_3$, univalente que se llama *metilo*. Y como no puede existir libre, dobla su molécula cuando tratamos de ponerle en libertad, convirtiéndose en *dimetilo* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ó etano (carburo soporte). Podemos quitar ahora sucesivamente á este etano, dos tres, cuatro átomos de hidrógeno, y tendremos radicales, di, tri, cuadrivalentes, que doblarán sus moléculas cuando se trate de aislarlas, saturando entre sí sus valencias libres como indican las fórmulas siguientes:



Y la mitad de estas moléculas



son por tanto radicales univalentes, divalentes, trivalentes, tetravalentes, que al tratar de obtenerlos se duplican, originando los anteriores hidrocarburos.

La dinamicidad ó valencia de un radical está subordinada, como se ve, á la cantidad de hidrógeno unida con el grupo de átomos de carbono.

Conocida esta manera de producirse los radicales, se puede generalizar el mismo principio á la formación de todos los restantes cualesquiera que sean, inorgánicos ú orgánicos, porque todos pueden ser derivados de combinaciones saturadas por sustracción de uno ó muchos átomos de la misma ó diferente naturaleza, y su dinamicidad ó valencia se mide precisamente por la magnitud de la sustracción, que representa una cantidad variable de átomos de hidrógeno.

Estas consideraciones se aplican lo mismo á los compuestos llamados minerales que á los orgánicos. La valencia en general de los radicales compuestos inorgánicos y orgánicos depende sólo de su estado de saturación.

De esta noción de la valencia ó dinamicidad de los radicales compuestos se pasó á la de los simples, y se reconoció que la propiedad de sustituir á uno, dos, tres, etc., átomos de hidrógeno, no pertenece exclusivamente á los radicales compuestos, sino que también es común á los átomos de los elementos ó cuerpos simples, que desde entonces fueron considerados como radicales uni, bi, tri, tetravalentes, etc.

En fin: los radicales, cualquiera que sea su naturaleza, se refieren siempre á la molécula saturada, de la cual se derivan por pérdida de uno ó más átomos: *los residuos de estas moléculas mutiladas son las radicales.*

Si quitamos al ácido oxálico $\begin{matrix} \text{CO.OH} \\ | \\ \text{CO.OH} \end{matrix}$ los dos grupos (OH)', que son univalentes, el resto de la molécula $\begin{matrix} \text{CO—} \\ | \\ \text{CO—} \end{matrix}$ es un radical bivalente (oxálilo), y así pueden derivarse todos los demás.

El cuadro siguiente de la obra citada de WURTZ muestra las relaciones que tienen los principales radicales compuestos con las moléculas completas de donde se derivan:

Moléculas saturadas.

Radicales univalentes ó monodínamos

Agua H_2O	—H=(OH)' oxhídrido.
Amoníaco NH_3	—H=(NH ₂)' amidógeno.
Metano CH_4	—H=(CH ₃)' metilo.
Acido cianhídrico HNC	—H=(CN)' cianógeno.
Etano C_2H_6 :	—H=(C ₂ H ₅)' etilo.
Bencina C_6H_6	—H=(C ₆ H ₅)' fenilo.
Alcohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$	—H=(C ₂ H ₅ O), oxetilo.
» $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$	—H=(C ₂ H ₄ —OH)' hidroxetileno.
Acido acético $\text{C}_2\text{H}_3\text{O—OH}$	—H=(C ₂ H ₃ O—O)' oxacétilo.
Bromuro de etileno $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	—Br=(C ₂ H ₄ Br)' brometilo.
Cloruro de antimonilo SbOCl	—Cl=(SbO)' antimonilo.
Cloruro de uranilo UrOCl	—Cl=(UrO)' uranilo.
Acido acético $\text{C}_2\text{H}_3\text{O—OH}$	—(OH)'=(C ₂ H ₃ O)' acétilo.
» benzóico $\text{C}_7\text{H}_5\text{O—OH}$	—(OH)'=(C ₇ H ₅ O)' benzóilo,

- Acido nítrico $\text{NO}_2\text{-OH}$ $\text{-(OH)'=(NO}_2\text{'}$ nitrilo.
 » nitroso NO-OH -(OH)'=(NO)' nitroxilo.
 » glicólico $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})'\text{O-OH}$ $\text{-(OH)'=(C}_2\text{H}_2\text{O-OH)'}$ 1.^{er} radical univalente del ácido glicólico.
 » idem $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})'\text{O-OH-OH}=\text{(C}_2\text{H}_2(\text{OH})'\text{O)'}^2$ 2.^o radical univalentedel ácido glicólico.
 » metabórico BO-OH -(OH)'=(BO)' bórico.

Moléculas saturadas**Radicales didinamos ó bibalentes.**

- Amoníaco NH_3 $\text{-H}_2=\text{(NH)''}$ amidógeno.
 Etano C_2H_6 $\text{-H}_2=\text{(C}_2\text{H}_4\text{'})''$ etileno.
 Bromuro de etileno $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ $\text{-Br}_2=\text{(C}_2\text{H}_4\text{'})''$ etileno.
 Anhídrido carbónico CO_2 -O''=(CO)'' carbonilo (óxido de carbono).
 Cloruro de carbonilo COCl_2 $\text{-Cl}_2=\text{(CO)''}$ carbonilo (óxido de carbono).
 Bencina C_6H_6 $\text{-H}_2=\text{(C}_6\text{H}_4\text{'})''$ fenileno.
 Acido sulfúrico $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ $\text{-2(OH)'=(SO}_2\text{'})''$ sulfurilo.
 » oxálico $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ $\text{-2(OH)'=(C}_2\text{O}_2\text{'})''$ oxalilo.
 » succínico $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_2$ $\text{-2(OH)'=C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{'})''$ succinilo.
 » glicólico $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})\text{O-OH}$ $\text{-2(OH)'=(C}_2\text{H}_2\text{O)''}$ radical divalente del ácido glicólico (glicolilo).
 » málico $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ $\text{-H}_2=\text{(C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{'})''$ ácidos fumárico y maléico.
 Alcohol propílico $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ $\text{-H}_2=\text{(C}_3\text{H}_6\text{O)''}$ alcoh. alílico.

Moléculas saturadas**Radicales tridinamos ó trivalentes.**

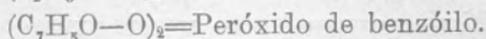
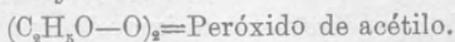
- Propano C_3H_8 $\text{-H}_3=\text{(C}_3\text{H}_5\text{'})'''$ glicerilo.
 Cloruro de fosforilo POCl_3 $\text{-Cl}_3=\text{(PO)'''}$ fosfórico.

Moléculas saturadas**Radicales tetradinamos ó tetravalentes.**

- Etano C_2H_6 $\text{-H}_4=\text{C}_2\text{H}_2$ acetileno.
 Propano C_3H_8 $\text{-H}_4=\text{C}_3\text{H}_4$ alileno.
 Tetraano C_4H_{10} $\text{-H}_4=\text{C}_4\text{H}_6$ crotonileno.

Entre los radicales monovalentes incluidos en el cuadro anterior ninguno es conocido al estado libre.

Los radicales de ácidos monobásicos tales como el acétilo, benzóilo, etc., no existen ni al estado de libertad, ni al estado de combinación doble. En cambio BRODIE ha descrito con el nombre de peróxidos de acétilo y de benzóilo, compuestos que pueden considerarse como resultantes de la unión de dos moléculas de oxacétilo y oxibenzóilo.



Los radicales divalentes y tetravalentes existen en su mayor parte al estado de libertad.

Cuanto á los radicales oxigenados carbonilo y sulfurilo se pueden obtener fácilmente al estado libre.

Y por fin: los radicales triatómicos como el glicerilo (C_3H_5) por ejemplo, no existen al estado de libertad sino doblando su molécula, y el citado glicerilo origina así el alilo libre ó dialilo (C_3H_5)₂.

El empleo de estos radicales ficticios facilita extraordinariamente la exposición de los hechos, introduciéndolos en las reacciones como si fuesen cuerpos reales, y he aquí por qué se han aceptado por la mayoría, casi todos los Químicos actuales.

Acumulación de átomos en las moléculas inorgánicas y orgánicas.—Para comprender el estado de equilibrio interatómico de las moléculas de algunos compuestos, que aparentemente no están formadas con arreglo á la valencia, es necesario estudiar los diferentes modos de enlace de sus átomos y las leyes de la acumulación.

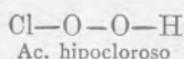
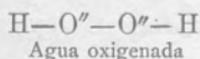
Se comprende, por ejemplo, el estado de saturación y el equilibrio de los átomos constituyentes de la molécula del compuesto Cl_2O (anhídrido hipocloroso) porque el átomo divalente de oxígeno O'' está unido con dos átomos del cloro Cl' ₂ monovalentes; pero no cuando examinamos el compuesto Cl_2O_3 (anhídrido cloroso-clórico), en cuyo cuerpo hay cuatro átomos de oxígeno divalentes y sólo dos de cloro monovalentes, y, esto no obstante, decimos que está saturada la molécula.

Para explicar esta aparente anomalía basta tener en cuenta las siguientes consideraciones respecto al enlace ó concatenación de los átomos de los cuerpos.

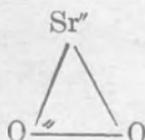
Sabemos que un gran número de cuerpos tienen sus moléculas biatómicas, como por ejemplo las del cloro, que están formadas de dos átomos de este elemento unidos entre sí por sus capacidades de combinación como representa la fórmula siguiente, Cl—Cl (cloruro de cloro de GERHARDT). Y del mismo modo el oxígeno libre puede considerarse como óxido de oxígeno $O''=O''$.

En este último esquema los átomos de oxígeno están ligados por dos valencias, pero puede admitirse que sólo cambian entre sí una dinamicidad, y en este caso quedará libre una por cada átomo, como se representa á continuación $-O''-O''-$.

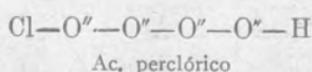
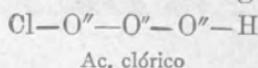
Tenemos así una molécula incompleta formada por dos átomos de oxígeno, que puede fijar ó combinarse con dos átomos de hidrógeno por ejemplo, ó de cloro é hidrógeno, produciendo en el primer caso agua oxigenada ú oxidrilo libre, y en el segundo el ácido hipocloroso



Las dos valencias libres del grupo $-O''-O''-$ pueden ser también saturadas por un solo átomo divalente como el Sr'' (estroncio) ó el Se'' (selenio), y tendremos las fórmulas del bióxido de estroncio y el anhídrido selenioso.



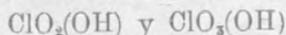
Y en ciertas combinaciones ricas en oxígeno, los átomos de este cuerpo se puede suponer que están unidos formando cadena cambiando cada uno de ellos una valencia con los más próximos. De esta manera WURTZ representaba los ácidos clórico y perclórico por las fórmulas siguientes:



Si la representada fuese en realidad la constitución molecular de los compuestos de cloro, este elemento sería monovalente;

pero la mayoría de los Químicos admiten que el cloro es quíntivalente en la primera, de dichas combinaciones, y heptavalente en la segunda.

Así que representan estos cuerpos del siguiente modo:



Pero de cualquiera manera que sea, resulta que los átomos de oxígeno poseen la propiedad de unirse entre sí en ciertas combinaciones como las ya citadas, agua oxigenada, peróxidos de estrónicio, bario, etc.

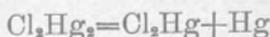
Y esta propiedad de los átomos de oxígeno la tienen también los restantes elementos polivalentes, sirviendo para explicar el estado de saturación de las moléculas en que entran.

Los átomos de ciertos metales como el hierro, el cromo, el aluminio, el titanio, etc., también se unen entre sí en muchas combinaciones.

El cobre y el mercurio dan dos series de compuestos, cuprosos y cúpricos, mercuriosos y mercúricos. En los cúpricos y mercúricos los átomos de cobre y mercurio funcionan como radicales bivalentes; pero en los mercuriosos y cuprosos se unen entre sí dos átomos de cada uno de los metales y resultan los agrupamientos divalentes que representan los siguientes esquemas:



Bueno será advertir, que algunos Químicos no admiten el agrupamiento Hg_2 en los compuestos mercuriosos, fundándose en la densidad gaseosa del cloruro. Pero las experiencias de ODLING, ERLLENMEYER y LEBEL han probado que se trata de un caso de disociación por el calor, igual á la que experimenta por la acción de la luz representada por la igualdad que escribimos á continuación



Resulta, por consiguiente, que la fórmula verdadera es Cl_2Hg_2 (1).

(1) El Químico italiano F. CANZONERI ha probado, también por el procedimiento cryoscópico, que las sales mercuriosas encierran el grupo Hg_2 . Ha operado con el nitrato mercurioso en solución nítrica, determinando primero el punto de congelación

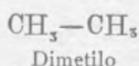
Y otro tanto ha sucedido con la de cloruro cuproso, férrico, estannoso, etc., acerca de las cuales había sus dudas.

Y volviendo á los metalóides, diremos que la molécula de nitrógeno al estado libre es $N \equiv N$; pero si los átomos de nitrógeno no estuviesen unidos más que por dos valencias en vez de tres, resultaría el radical $-N=N-$ que es apto para fijar dos unidades de saturación.—Y si no cambiaran entre sí dichos átomos más que una dinamicidad, resultaría el agrupamiento cuatrivalente $=N-N=$.

En suma: *un par cualquiera de átomos polivalentes puede, como se ve, llegar á ser el centro de atracción de otros átomos ó grupos de átomos, y servir así de base á edificios moleculares más y más complejos.*

Al sabio Químico KÉKULÉ corresponde el honor de haber revelado esta propiedad interensantisima de los átomos polivalentes, y más especialmente de los del carbono, que se considera como el elemento característico de las substancias llamadas orgánicas.

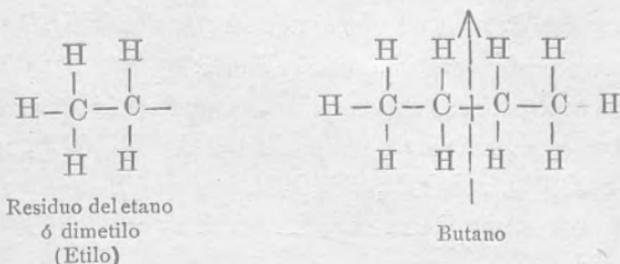
En efecto: nosotros hemos consignado que cuando se pone en libertad el metilo, duplica esta su molécula y da origen al dimetilo



Si quitamos ahora á este dimetilo su átomo de hidrógeno, obtendremos un residuo univalente, que tampoco puede hallarse libre, y al duplicarse su molécula resulta el butano.

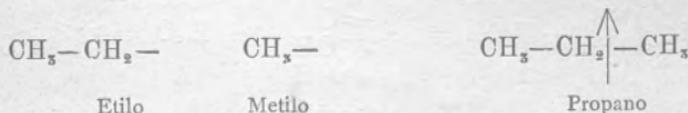
de tres solutos de ácido nítrico de concentración conocida, hallando un descenso molecular 36'35, próximo al de RAOULT (*C. R. XCVI, 1654*) y después el de dos soluciones de dicha sal de mercurio anhídrico, que le dieron por resultado 41'6 de descenso molecular para el nitrato de la fórmula $(\text{NO}_3)_2 \text{Hg}_2$ y 20'9 para el $\text{NO}_3 \text{Hg}$.

Discutiendo después estos resultados, y haciendo uso de las fórmulas propuestas por RAOULT para averiguar la valencia de los metales combinados con el ácido nítrico (nitratos), que son $A \times E = 35$ y $A \times E = 22'5$ en las cuales A es el coeficiente de descenso y E el peso de la sal neutra que contiene un equivalente de ácido nítrico, resulta que el producto se aproxima más á 22'5 que á 35, y, por tanto, que la única fórmula aceptable es la siguiente: $(\text{NO}_3)_2 \text{Hg}_2$ —*Gazz. Chim. Ital.—Vol. II. — Fasc. XI.—30 de Noviembre de 1893.*

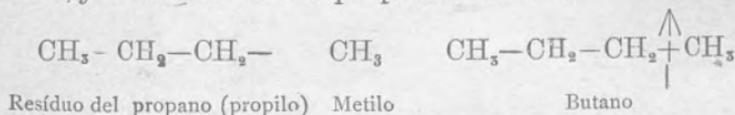


Podemos repetir el mismo razonamiento con el butano, y tendríamos así un cuerpo con ocho átomos de carbonos; y haciendo después con este cuerpo lo mismo que con los anteriores y continuando mentalmente las sustracciones y soldaduras de los residuos, la cadena carbonada llegaría teóricamente hasta el infinito.

Además podemos suponer que los residuos monovalentes del metano y etano se unen, neutralizando sus valencias respectivas, y así tendremos también otro cuerpo que es el propano.



Y si ahora quitamos al propano un átomo de hidrógeno tendremos un radical monovalente, que puede combinarse con el metilo, y resultará el metilpropano ó butano.



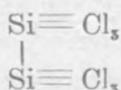
Y se concibe, que acumulándose así átomos de carbono en la molécula iría aumentando teóricamente la cadena, como hemos dicho antes, hasta el infinito.

Esta propiedad que poseen los átomos de carbono de acumularse y condensarse en las combinaciones, sirve para explicar la inmensa variedad de cuerpos que se estudian en la llamada Química Orgánica,

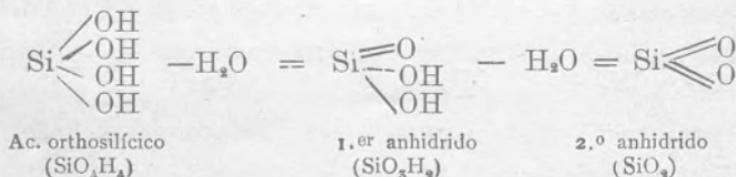
Pero en Química Mineral existen también representantes del carbono en lo que respecta á la propiedad antes indicada. El silicio el boro y el fósforo, entre otros cuerpos, la poseen en grado notable.

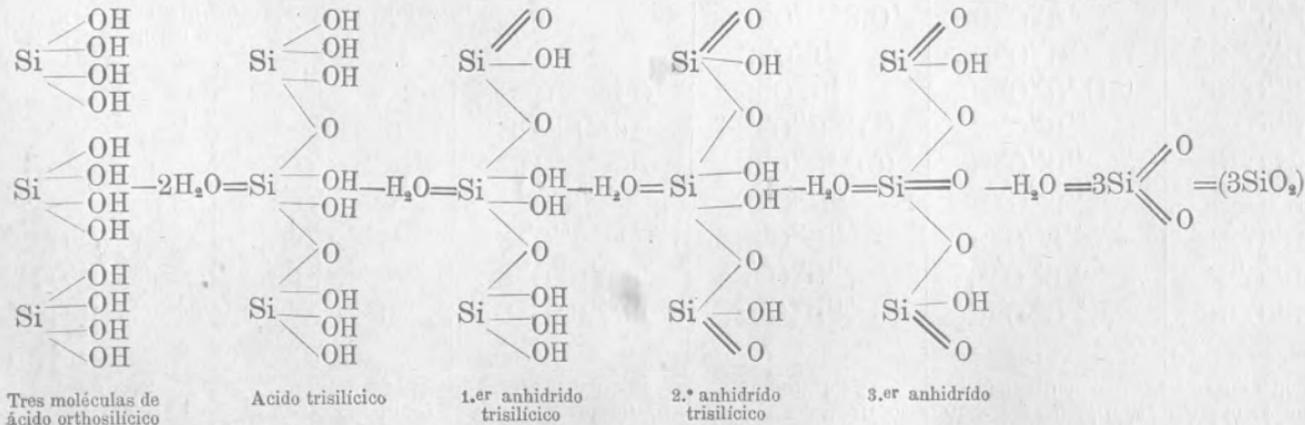
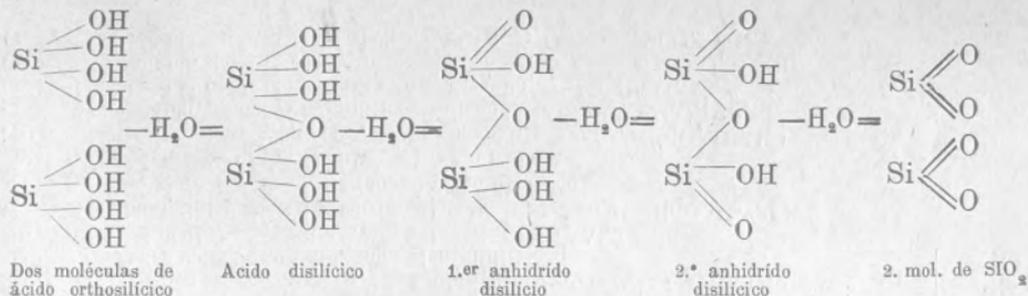
Como ejemplos de acumulación de átomos de silicio, boro y fósforo en una molécula tenemos los siguientes:

1.º—Los oxiclорuros numerosos de silicio descubiertos por Troost y Hautefeuille, cuyas fórmulas empíricas son $\text{Si}_4\text{OCl}_{14}$, $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$, $\text{Si}_8\text{O}_5\text{Cl}_{22}$, $n\text{Si}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, $n\text{Si}_4\text{O}_7\text{Cl}_2$ y el que ha sido profundamente estudiado por FRIEDEL y LADENBURG que tiene por fórmula, según estos Químicos



2.º—Los ácidos polisilícicos y sus anhídridos, que suelen considerarse como formados por condensación de varias moléculas de orthosilícico, y la posterior eliminación de una ó más moléculas de agua. Las fórmulas siguientes bastarán para comprender su derivación.





La composición de los ácidos polisilícicos y de sus anhídridos se puede representar por las fórmulas siguientes: $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_{3n+1}$. — $\text{Si}_n\text{H}_{2n}\text{O}_{3n}$. — $\text{Si}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_{3n-1}$. — $\text{Si}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_{3n-2}$. — $\text{Si}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_{3n-3}$ etc.

Ácidos polisilícicos 1.^{er} anhídrido 2.^o anhídrido 3.^{er} anhídrido 4.^o anhídrido

En el siguiente cuadro consignamos los ácidos polisilícicos teóricos y las especies mineralógicas que les corresponden.

Ácidos y anhídridos monosilícicos.	Ácidos y anhídridos disilícicos.	Ácidos y anhídridos trisilícicos.	Ácidos y anhídridos tetrasilícicos.	Ácidos y anhídridos pentasilícicos.	Ácidos y anhídridos hexasilícicos.
SiO ₂ H ₄ (1)	Si ₂ O ₈ H ₈ (3)	Si ₃ O ₁₂ H ₁₂ (6)	Si ₄ O ₁₆ H ₁₆	Si ₅ O ₂₀ H ₂₀	Si ₆ O ₂₄ H ₂₄
SiO ₃ H ₂ (2)	Si ₂ O ₇ H ₆	Si ₃ O ₁₁ H ₁₀	Si ₄ O ₁₅ H ₁₄	Si ₅ O ₁₉ H ₁₈	Si ₆ O ₂₃ H ₂₂
SiO ₂	Si ₂ O ₆ H ₄ (4)	Si ₃ O ₁₀ H ₈ (7)	Si ₄ O ₁₄ H ₁₃	Si ₅ O ₁₈ H ₁₆	Si ₆ O ₂₂ H ₂₀
	Si ₂ O ₅ H ₂ (5)	Si ₃ O ₉ H ₆	Si ₄ O ₁₃ H ₁₀	Si ₅ O ₁₇ H ₁₄	Si ₆ O ₂₁ H ₁₈
	Si ₂ O ₄ =2SiO ₂	Si ₃ O ₈ H ₄ (8)	Si ₄ O ₁₂ H ₈ (10)	Si ₅ O ₁₆ H ₁₂	Si ₆ O ₂₀ H ₁₆
		Si ₃ O ₇ H ₂ (9)	Si ₄ O ₁₁ H ₆ (11)	Si ₅ O ₁₅ H ₁₀	Si ₆ O ₁₉ H ₁₄
		Si ₃ O ₆ =3SiO ₂	Si ₄ O ₁₀ H ₄	Si ₅ O ₁₄ H ₈ (12)	Si ₆ O ₁₈ H ₁₂ (13)
			Si ₄ O ₉ H ₂	Si ₅ O ₁₃ H ₆	Si ₆ O ₁₇ H ₁₀
			Si ₄ O ₈ =4SiO ₂	Si ₅ O ₁₂ H ₄	Si ₆ O ₁₆ H ₈ (14)
				Si ₅ O ₁₁ H ₂	Si ₆ O ₁₅ H ₆
				Si ₅ O ₁₀ =5SiO ₂	Si ₆ O ₁₄ H ₄
					Si ₆ O ₁₃ H ₂
					Si ₆ O ₁₂ =6SiO ₂

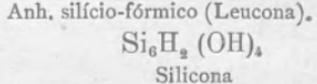
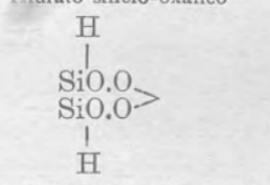
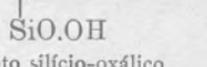
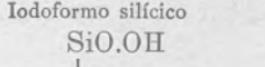
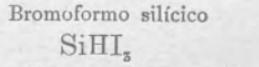
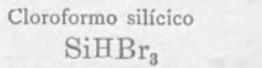
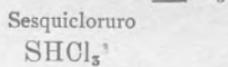
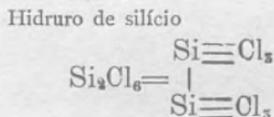
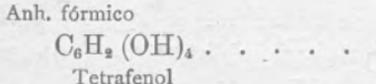
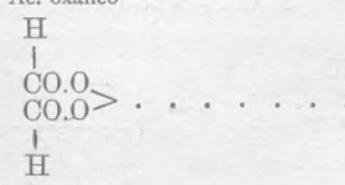
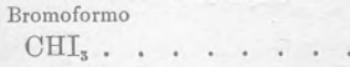
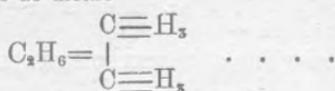
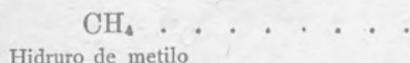
- (1) Acido silícico normal.
 (2) Acido metasilícico.—Ejemplo.—*Eustatita*.
 (3) Acido disilícico.—Ejemplo: *Serpentina*=Si₂O₈Mg₃''
 (4) Acido silícico de EBELMEN (2.º anhídrido disilícico).—*Diopsida*=Si₂O₆ Ca''Mg''
 (5) Acido silícico de FUCHS (3.º anhídrido disilícico).
 (6) Acido trisilícico.—Ejemplo: *Glosularia*=Si₃O₁₂Ca₅''Al₂''
 (7) 2.º anhídrido del ácido trisilícico.—Ejemplo: *Labradorita*=Si₃O₁₀Ca''Al₂''
 (8) Acido *perasilícico* (4.º anhídrido del ácido trisilícico).
 (9) Acido *pirosilícico* (5.º anhídrido del ácido trisilícico)
 (10) 4.º anhídrido del ácido tetrasilícico.—Ejemplo: *Pirofilita*=Si₄O₁₂H₂Al₂V₁
 (11) 5.º anhídrido del ácido tetrasilícico.—Ejemplo: *Esteatita*=Si₄O₁₄Mg₅''
 (12) 6.º anhídrido del ácido pentasilícico.—Ejemplo: *Talco*=Si₅O₁₄Mg₄''
 (13) 6.º anhídrido del ácido hexasilícico.—Ejemplo: *Esmeralda*=Si₆O₁₈Al₂Cl₃
 (14) 8.º anhídrido del ácido hexasilícico.—Ejemplo: *Orthosa*=Si₆O₁₆Al₂K₂.

En razón á la falta de estabilidad de estos ácidos existen pocos al estado libre, pero se conocen muchas sales que les corresponden.

3.º--Los compuestos silícicos expuestos á continuación que tienen con otros del carbono notables é interesantes analogías.

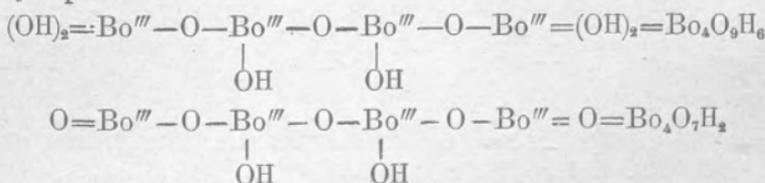
Compuestos del carbono

Compuestos del silicio



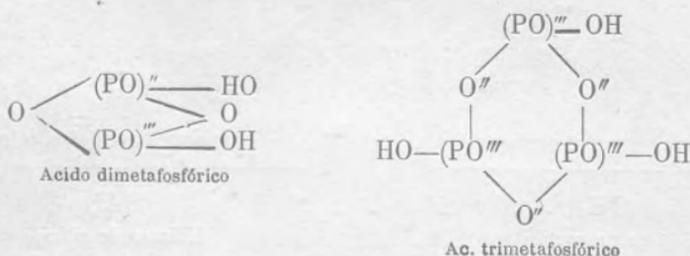
4.º--Los ácidos polibóricos cuya derivación es análoga á la de los polisilícicos.

Ejemplos:

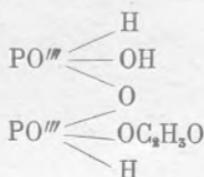


5.º--Algunos compuestos del fósforo como los ácidos polimefosfóricos, que presentan moléculas complejas en que hay vá-

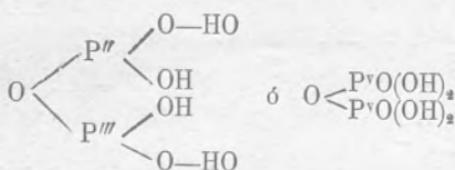
rios átomos de este cuerpo reunidos y condensados en una molécula, como en los siguientes cuerpos:



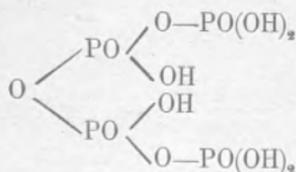
Y además el aceto pirofosfórico de MENTSCHUKINE



el pirofosfórico ó difosfórico



y el tetrafosfórico, que según FLEITMAN y HENNEBERG, se representa por la fórmula siguiente:



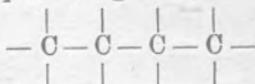
Podríamos citar también los *ácidos poliestánnicos*, que son polímeros del metaestánnico SnO_3H ; los compuestos del azufre correspondientes á la serie thiónica y otros muchos; pero los ejemplos citados creemos que bastarán para comprender *que las moléculas químicas, tanto inorgánicas como orgánicas, no llegan á cierto grado de complicación, más que por la propiedad que poseen los átomos polivalentes de acumularse y fijar otros elementos.*

Pero admitidos estos principios, ocurre ahora preguntar, cómo se podrá llegar á saber la valencia definitiva de un agrupamiento más ó menos grande de átomos en la molécula no saturada de un cuerpo.

Por lo que llevamos manifestado se comprenderá fácilmente, que la valencia de las moléculas incompletas ó abiertas depende de la concatenación de sus átomos, y de las dinamicidades que equilibran entre sí.

En el caso más sencillo, esto es, *cuando los átomos se hallan unidos formando cadena, sin cambiar más capacidades de saturación que una entre sí*, se averigua fácilmente las valencias que tienen libres. Basta, ó es suficiente, *hacer la suma de las dinamicidades de cada átomo de la cadena, y de esta cifra restar tantas veces dos como átomos hay, menos uno, en la molécula.*

Así, por ejemplo, *si son cuatro átomos cuadrivalentes*, como los representados en el esquema siguiente:



la aplicación de la regla da diez dinamicidades libres.

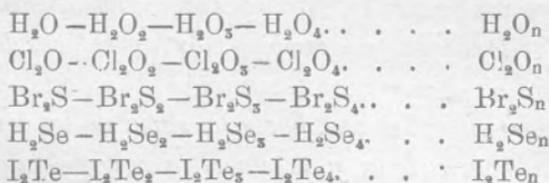
En efecto: la suma de todas las valencias de cada átomo es 16; pero restando ahora de esta suma el número que expresa los átomos reunidos en la molécula menos uno, igual á 3, y multiplicando esta cifra por 2, el producto será 6. De donde $16 - 6 = 10$, cuyo resultado nos muestra que este agrupamiento necesita diez átomos de un cuerpo monovalente, como por ejemplo el hidrógeno, para saturar sus dinamicidades libres. Y repitiendo la operación con agrupaciones de estos mismos átomos cada vez más complejas, *se vé que para saturar sus valencias se necesitan siempre tantas veces dos átomos de hidrógeno como átomos hay de carbono más dos: es decir, que si son n átomos de carbono, se necesitan de hidrógeno $2n+2$. De donde resulta la fórmula general de los hidrocarburos soporte ó saturados C_nH_{2n+2} .*

Según la regla antes enunciada un agrupamiento de átomos bivalentes, como por ejemplo de oxígeno, será siempre bivalente, cualquiera que sea el número de átomos reunidos.



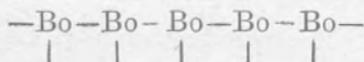
De donde resulta, que dos radicales monovalentes (H_2 , Cl , Br_2 etc.) pueden unirse, no sólo con un átomo divalente, sino también con 2, 3, 4, 5.... n átomos, estando solo limitada la acumulación de estos últimos por la estabilidad de los compuestos, dependiente de las afinidades respectivas de los elementos que se combinan.

Así que teóricamente son posibles, como dice NAQUET, (1), todos los compuestos siguientes



Un cierto número de estos compuestos no se conocen actualmente, bien porque la afinidad del oxígeno y sus congéneres sea demasiado débil para que pueda realizarse tal acumulación de radicales poliatómicos en una molécula, ó también porque no se han descubierto todavía. Las dos hipótesis son aceptables á condición de no dar á n un valor demasiado elevado.

Si los átomos acumulados en la molécula fuesen trivalentes ó trídinos, como por ejemplo los del boro en el esquema siguiente:



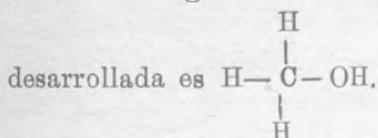
las dinamicidades libres, como se ve, serían una por cada átomo, más dos de los extremos. De modo, que siendo n el número de átomos acumulados y condensados en una molécula, se necesitan para saturarlos $n+2$ de hidrógeno, ó de otro cuerpo monovalente como él. Aplicando la regla antes consignada, nos da $15-8=7$ valencias libres, cuyo resultado es el mismo que acabamos de indicar.

Finalmente: en todos los casos precedentes hemos supuesto una cierta agrupación de los átomos de los cuerpos, para poder

(1) A. NAQUET y M. HANRIOT.—Principes de Chimie fondée sur les théories Modernes, t. I, pág. 170.—Quatrième édition.—1883.—París,

formular la regla que ha servido para determinar la valencia de sus moléculas. Pero si dicha agrupación fuese desconocida, sería necesario recurrir á una série de reacciones ó transformaciones que nos sirvieran de base para establecer la distribución de los átomos, y después otras de comprobación.

Sea por ejemplo el cuerpo CH_4O . Teniendo en cuenta las dinamicidades respectivas del oxígeno y el hidrógeno, resulta que el carbono es en este cuerpo hexatómico. Supongamos que hemos averiguado su función química, y que la fórmula



Como el metilo $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ y el oxihidrilo OH son univalentes

estos residuos pueden en efecto estar unidos como indica la fórmula, en cuyo caso el carbono es tetravalente, y la molécula está cerrada. Pero si en realidad es así, el oxihidrilo que no está unido con el carbono por más de *una valencia*, debe poderse sustituir por un *residuo monovalente*. Sometiendo ahora el cuerpo á la acción del ácido clorhídrico, en condiciones apropiadas, si vemos que se forma agua y cloruro de metilo, es que el OH ú oxihidrilo está en realidad ligado por una valencia con el átomo de carbono, y la fórmula supuesta es la verdadera, siendo, por tanto, la molécula cerrada.—Pues es evidente que para formarse agua y cloruro de metilo reaccionando dicho cuerpo con el ácido clorhídrico, ha tenido que unirse el hidrógeno del ácido con el OH de la substancia, y el cloro con el resto CH_3 de la molécula carbonada.

Si dicha molécula fuere más compleja, las dificultades para averiguar su valencia aumentan, sirviendo siempre de base la función química y la fórmula de estructura, de cuya determinación vamos á ocuparnos más adelante.

Funciones químicas.—Se denomina *función* de uno ó de varios cuerpos á un conjunto de caracteres químicos ó reacciones

que sirven para diferenciarlos de todos los demás que no pertenecen al mismo grupo.

Como en Química mineral no tiene tanta importancia este estudio como en la Orgánica, vamos á indicar que las *funciones simples* más importantes de los compuestos inorgánicos son: *ácido, base y sal*. Y además las *derivadas* que reciben los nombres de *anhidrido y anhídrido*, y las *complejas* denominadas por los Químicos *ácido-base, ácido-sal, sal-óxido, sal-hidrato sal-doble, etc.*

Existen también cuerpos compuestos, que por su constitución se llaman *salinos*, aunque no son verdaderas sales; otros *que no son ácidos, ni bases*, pero sus funciones químicas son análogas á estos; y algunos que se llaman *singulares*, y lo son en realidad; pero la mayoría, casi todos, pueden referirse por sus manifestaciones de actividad química (*función*) á alguno de los principales grupos antedichos.

Como ya hemos definido (pág. 69) estas principales funciones de los *compuestos minerales*, continuaremos con los correspondientes á las *combinaciones del carbono*.

El conjunto especial de las manifestaciones genéricas de la actividad química de los diferentes grupos de cuerpos (funciones), se hace depender de ciertos agrupamientos de átomos que se llaman grupos funcionales.

Del mismo modo que en los seres vivientes hay órganos que por su estructura diferente desempeñan funciones especiales, en las sustancias ó cuerpos que estudiamos hay también moléculas, que por su agrupación atómica particular nos ofrecen manifestaciones especiales de su actividad química.

Generalmente los grupos citados, característicos de funciones, van unidos á un átomo de carbono que les sirve de soporte. Y la función de soporte está desempeñada por carburos saturados ó análogos, en cuyas moléculas se introducen átomos de diferentes cuerpos simples, produciéndose así las funciones.

Teóricamente el número de estas, siendo setenta los elementos, y tan variadas las agrupaciones posibles, es muy considerable; pero como los cuerpos simples que entran generalmente en las

combinaciones orgánicas son muy pocos, también se reduce mucho el número de funciones.

Las mas interesantes son las *oxihidrogenadas*, las *nitrogenadas* y las *oxinitrogenadas*.

Cada uno de estos grupos de funciones abarca ó comprende otros tres subgrupos, en los que están incluídas las *primarias secundarias y terciarias*, recibiendo estos distintos nombres, según que se deriven por ejemplo del metano *monosustituido, bisustituido ó trisustituido*: es decir, en el que se halla reemplazado uno, dos ó tres átomos de hidrógeno, por uno, dos ó tres residuos carbonados.

Entre las *funciones primarias oxigenadas*, que se derivan— como acabamos de decir —de un metano monosustituido, tenemos las cinco siguientes: *alcohol primario, aldehido, hidrato de aldehido, ácido, e hidrato de ácido*, cuya derivación es la siguiente:



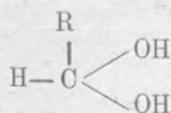
Si en el metano CH_3 sustituimos un átomo de hidrógeno por un radical hidrocarbonado monovalente R tendremos el



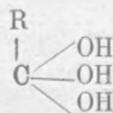
metano sustituido CH_2 , y si los otros tres átomos de hidrógeno los reemplazamos sucesivamente por (OH), resultan los agru-



pamientos *alcohol primario* CH_2 .OH, hidrato de aldehido

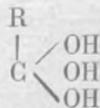
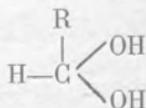
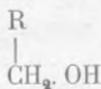


y el hidrato de ácido ó carberina



Y por último: deshidratando estos últimos hidratos se pro-

ducen los grupos funcionales *aldehido* $\text{H}-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ y *ácido* $\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CO}}}$.OH



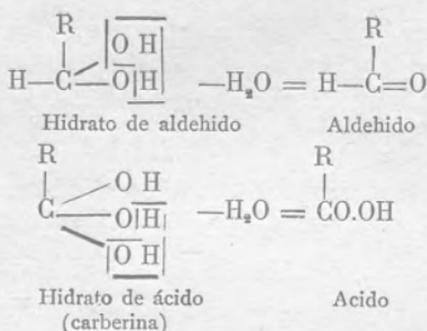
Metano

Metano sustituido

Alcoh. primario (Derivado con un (OH))

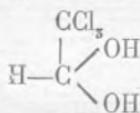
Hidrato de aldehido (Derivado con (OH)₂)

Hidrato de ácido ó carberina (Derivado con (OH)₃)



De estas cinco funciones las más importantes son las alcohólica, aldehídica y la ácida. Las denominadas hidrato de aldehído é hidrato de ácido no son estables más que cuando se acumulan en la molécula átomos de un elemento electronegativo.

Así, por ejemplo, si reemplazamos R por CCl_3 , el hidrato de aldehído se vuelve estable produciéndose el hidrato de cloral.

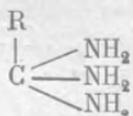


Hidrato de cloral

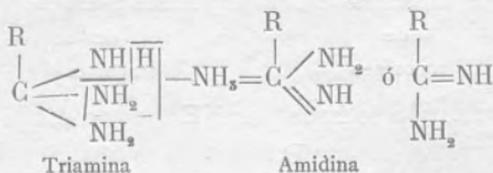
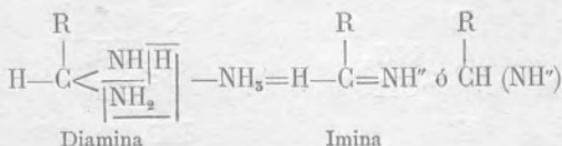
Las funciones *primarias nitrogenadas* se obtienen introduciendo en el metano sustituido los residuos del amoniaco NH_2 , NH y N resultando así las seis siguientes: *amina*, *diamina*, *triamina*, *amidina*, *imina* y *nitrilo* cuya derivación es la siguiente:

Si en el metano sustituido CH_3 reemplazamos sucesivamente sus átomos de hidrógeno por NH_2 (amidógeno) resultan la

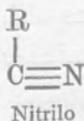
amina primaria $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$, la *diamina* $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} / \text{NH}_2 \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$ y la *triamina*



El agrupamiento amina primaria es estable, pero los restantes lo son muy poco, y perdiendo una molécula de amoniaco respectivamente se producen los grupos *imina* y *amidina*, como representan los esquemas siguientes:



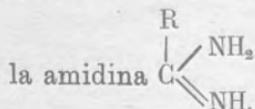
Y por último: si en el $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (metano sustituido) reemplazamos el H_3 por $\text{N} \equiv$ tenemos el grupo



Los grupos *imina* y *amidina* se pueden también obtener sustituyendo en el mismo metano $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ su hidrógeno por $=\text{NH}$.

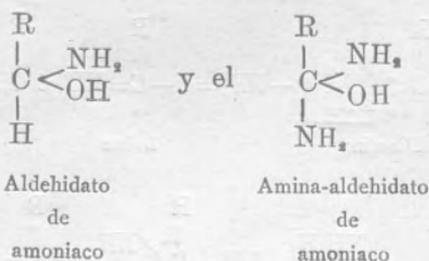
Así tenemos el $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{C} = \text{NH} \end{array}$ y sustituyendo en este último
 Imina

grupo el átomo de hidrógeno unido al carbono por NH_2 tenemos

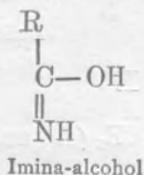


Las funciones *primarias oxinitrogenadas* se obtienen introduciendo en los grupos funcionales oxigenados los residuos del amoniac, siendo las más principales las siguientes: *aldehidato de amoniac, amina-aldehidato de amoniac, imina-alcohol, amida é hidrato de amida*, que pueden derivarse del siguiente modo.

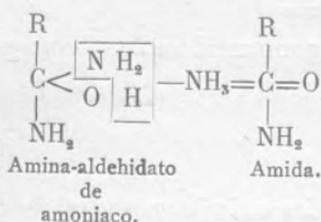
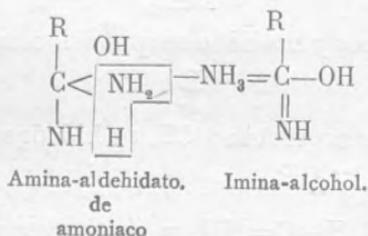
Si en el alcohol primario $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ se sustituyen sucesivamente los átomos de hidrógeno no oxihidrílico por NH_2 , se tienen los grupos



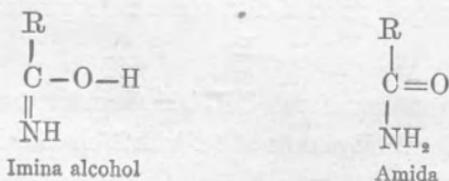
Y si la sustitución se hace por NH tendremos la función



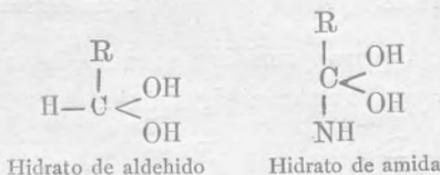
Y ahora, si el grupo amina-aldehidato amoniacal pierde amoniaco, se transforma ya en imina-alcohol, ya en amida, según se haga la sustitución.



Y este último grupo, *amida*, reproduce asimismo por transposición de los átomos en las moléculas de la función imina-alcohol, como representa el esquema siguiente;

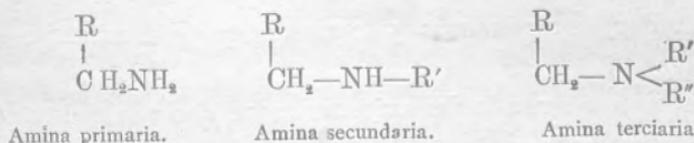


Y finalmente: si en la función oxigenada hidrato de aldehído, se substituye un átomo de hidrógeno no oxihidrílico por NH₂, tendremos el *hidrato de amida*.



Este último agrupamiento hidrato de amida, que es muy inestable, se convierte, perdiendo agua, en la función *amida*; y por eliminación de amoniaco en el grupo *ácido*.

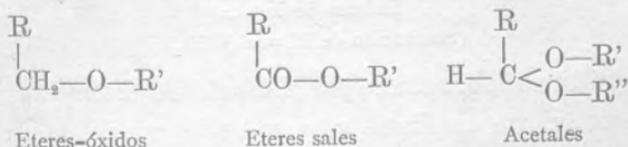
De una manera análoga en las funciones nitrogenadas ó grupos funcionales nitrogenados se pueden reemplazar los átomos de hidrógeno unidos con el nitrógeno por residuos univalentes, y así se obtienen del grupo *amina* los siguientes derivados.



Y del mismo modo se pueden derivar de la *diamina* y *triamina*, las *dinaminas* y *triaminas secundarias* y *terciarias*.

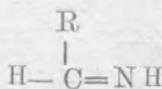
Si ahora reemplazamos en las funciones oxigenadas los átomos de hidrógeno oxihidrílico por restos ó residuos carbonados univalentes (alcoholos), obtendremos *las funciones derivadas primarias*, y los grupos que así resultan son muy estables, puesto que la inestabilidad de los hidratos de aldehído y de ácido son debidos á la movilidad del hidrógeno oxihidrílico.

Si representamos los residuos univalentes por R', R'', etc., tendremos las siguientes *funciones derivadas*.

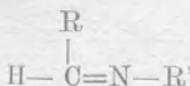


(Derivada del grupo alcohol) (Derivada del ácido) (Derivada del hidrato de aldehído)

Del grupo imina se deriva una *imina primaria* substituida como representa el esquema siguiente:

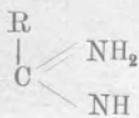


Imina.

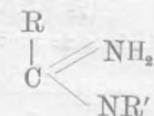


Imina sustituida

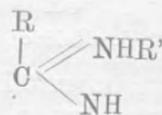
Y por último: el grupo *amidina* produce las *amidinas secundarias*, *terciarias* y *cuaternarias* siguientes:



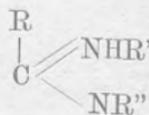
Amidina.



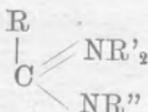
Amidina secundaria (1)



Amidina secundaria (2)



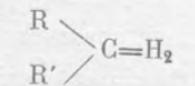
Amidina terciaria



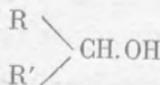
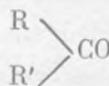
Y dichas *todas las funciones primarias* más importantes, vamos á estudiar las *secundarias* y *terciarias*, que son mucho menos numerosas.

Las funciones *secundarias oxigenadas* se derivan del *metano bisustituido*, reemplazando su hidrógeno por el (OH)' ó por el O''.

Las más importantes son: *ketona*, *alcohol secundario* é *hidrato de ketona*.

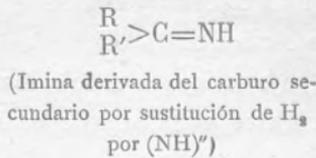
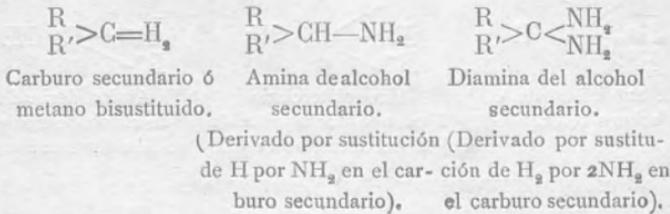


Metano bisustituido

Alcohol secundario
(Sustitución de H por (OH)')Ketona
(Sustitución del H₂ por O)Hidrato de ketona
(Sustitución de H₂ por (OH)₂)

Este último agrupamiento, *hidrato de ketona*, perdiendo agua se convierte en *ketona*; pero se le puede hacer estable transformando su molécula en electronegativa, introduciendo cloro ó bromo en los residuos R y R', lo mismo que en el hidrato de aldehído primario.

Las funciones *secundarias nitrogenadas* se derivan por sustitución del hidrógeno del *metano bisustituido* por NH_2 y NH .



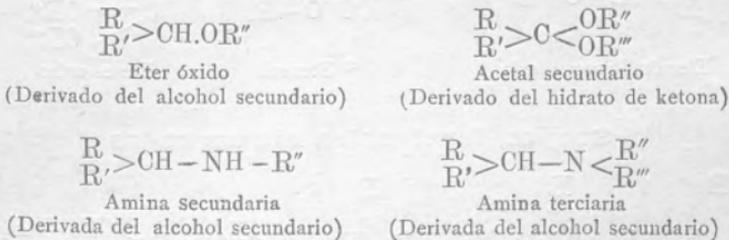
El grupo funcional *diamina secundaria* perdiendo amoniaco se transforma también en *imina secundaria*.

Las funciones *secundarias oxinitrogenadas* se derivan del *metano bisustituido* por sustitución de su hidrógeno por el (OH) y el NH_2 . No hay más que una denominada *amina-alcohol secundaria*, y su derivación es la que sigue:



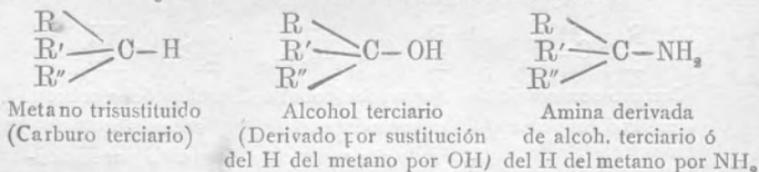
Las funciones *secundarias derivadas* se producen sustituyendo en cada uno de los grupos funcionales secundarios que acabamos de estudiar, los átomos del hidrógeno oxihidráulicos, ó los que están unidos con el nitrógeno, por residuos carbonados univalentes.

Son las siguientes:



Y por último: las *funciones terciarias oxinitrogenadas* se derivan de un *metano trisustituido* por sustitución de su único

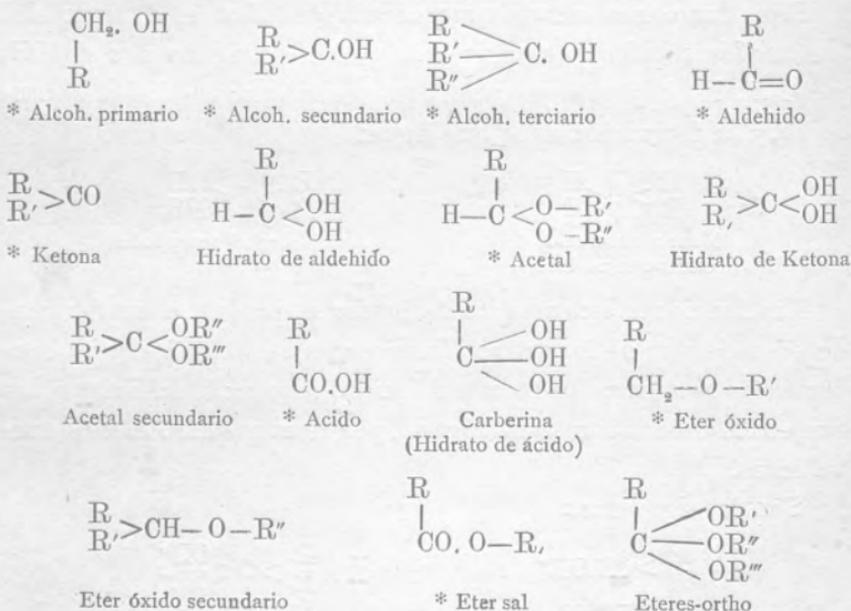
átomo de hidrógeno por OH y NH₂. Sólo existen dos, que son: *alcohol terciario* y *amina derivada de alcohol terciario*.



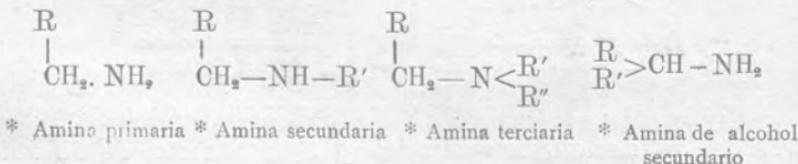
Tales son los agrupamientos funcionales posibles partiendo del carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, y no considerando más que un átomo de carbono.

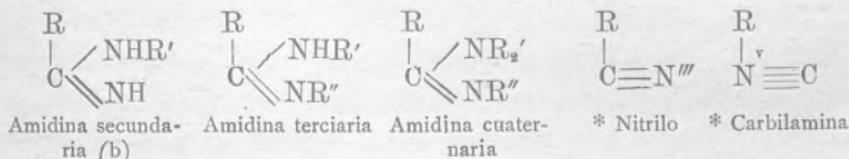
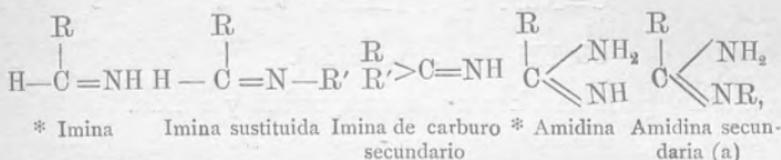
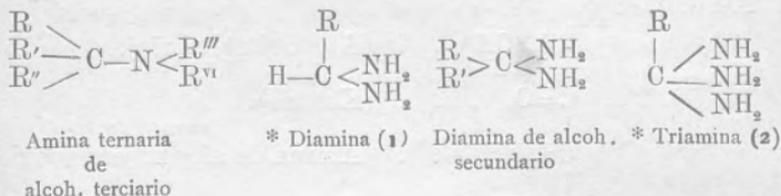
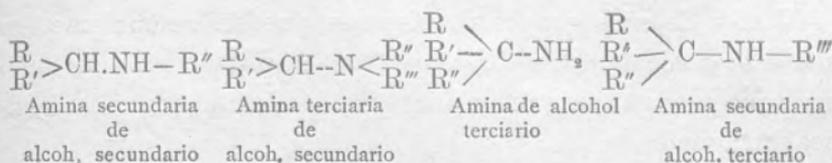
A continuación se consignan todos los grupos funcionales que hemos estudiado antes, señalando con un asterisco los más importantes.

Grupos funcionales oxigenados.

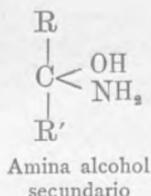
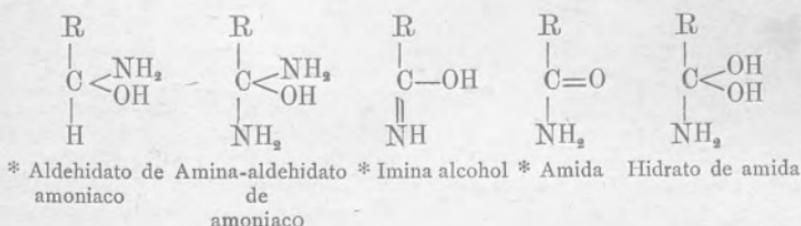


Grupos funcionales nitrogenados





Grupos funcionales oxinitrogenados

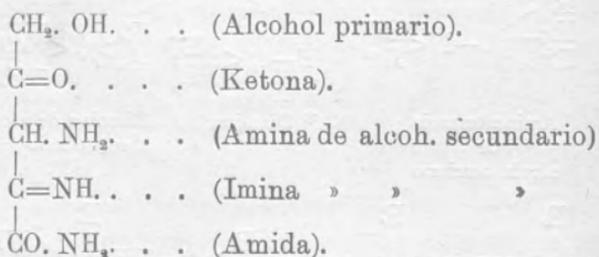


Algunos grupos especiales de los *compuestos cíclicos* los estudiaremos en la parte descriptiva.

(1) (2) Las diaminas y triaminas también pueden dar por sustitución otras secundarias y terciarias.

Varios de estos grupos funcionales pueden acumularse en una sola molécula, pues basta que tenga n átomos de carbono para que pueda reunir n funciones, soldándose entre sí los grupos funcionales.

Así el cuerpo



sería alcohol primario, ketona, amina, imina y amida.

IX

Antiguas teorías acerca de la constitución de los cuerpos.—Dualismo.—Tipos químicos.—A fines del siglo XVIII los hechos relativos á la constitución de los ácidos, óxidos y sales componían casi en totalidad el dominio de la Química. Las **ideas acerca de la constitución química de los cuerpos compuestos** se fundaba generalmente en el estudio de las reacciones que dan origen á las combinaciones oxigenadas y á las sales en particular, pudiendo resumirse todas en el siguiente principio: *las combinaciones químicas se verifican siempre por la unión de dos cuerpos simples ó compuestos de igual número de elementos: todos los cuerpos compuestos son binarios. Y á esta hipótesis se denominó dualismo.*

Con arreglo á estas ideas *los compuestos se dividen en binarios de primero, de segundo y de tercer orden.* No se admitía que un cuerpo simple pudiera combinarse con un compuesto, ni un cuerpo compuesto con otro que tuviese menor número de elementos. *Las combinaciones binarias de primer orden estaban formadas de dos elementos, uno electropositivo y el otro electronegativo, como por ejemplo los llamados entonces ácidos anhídros (SO_2), bases anhidras (MgO), y compuestos neutros (H_2O).*

Los compuestos binarios de segundo orden en que entran tres elementos, se consideraban constituidos por dos grupos, que tenían común el elemento más electronegativo; resultando así formados

por dos compuestos binarios de primer orden, como por ejemplo los sulfatos de magnesio (MgO, SO_3) de potasio (K_2O, SO_3) y cobre (CuO, SO_3).

Y por último: los binarios de tercer orden estaban formados, según esta hipótesis **dualística**, por cuatro elementos distribuidos en dos grupos binarios de segundo orden, como se ve en la siguiente fórmula del sulfato magnésico potásico MgO, SO_3, K_2O, SO_3 .

BERZELIUS adoptó esta doctrina, y queriendo darla vigor la hizo descansar sobre los datos que proporcionaba la descomposición electrolítica de las sales, viniendo á ser así la electroquímica el sosten de la hipótesis dualista. Fijaos, decía BERZELIUS, en que cuando sometemos á la corriente eléctrica una sal, como por ejemplo el sulfato de sosa, el ácido sulfúrico se dirige al polo positivo y la sosa al negativo; y añadía, esto es debido á que en las sales los elementos del ácido estan yuxtapuestos ó los del óxido, y no confundidos con ellos. De suerte, que las fórmulas, según esta hipótesis dualista, tanto de los sulfatos de sosa y cobre, como de las sales en general, se fundaban no sólo en los hechos relativos á la síntesis de estos compuestos, y en su modo de constituirse más frecuente, sino también en la descomposición electrolítica de ellas mismas. Pero la idea fundamental no es exacta, porque sabemos hoy que en la electrólisis tanto del sulfato sódico, como en la del sulfato de cobre, no es el óxido, sino el metal el que va al polo negativo, y si aquel (el óxido) aparece en el catodo, es por causa de una acción secundaria entre el metal y el agua que le rodea. Pero no se conocía todavía ese fenómeno cuando ya DUMAS comenzó á descubrir hechos llamados á derribar el *dualismo*, dando á conocer que el cloro, elemento electronegativo, podía sustituir en muchos compuestos al hidrógeno, elemento electropositivo, sin que se alterasen las propiedades fundamentales de la substancia. Pero BERZELIUS, acérrimo partidario del *dualismo*, rechazó al momento la interpretación natural de estas observaciones, y representaba algunos derivados por sustitución, como por ejemplo el ácido tricloroacético, por la fórmula $C_4O_4Cl_6H_2 = 2[C_2HCl_3O_2] = C_2Cl_6 + C_2O_4 + H_2O$, como si fuese una combinación de cloruro de carbono y de ácido oxálico.

Fórmulas análogas, y aun otras más complicadas se atribuyeron también á los numerosos productos de sustitución con que LAURENT, REGNAULT y MALAGUTI enriquecían continuamente la ciencia; pero entonces la **Escuela química francesa** se levantó también contra el dualismo, y DUMAS, LAURENT y más tarde GERHARDT sostuvieron con el autor de la teoría electroquímica una lucha tenaz y victoriosa.

Los cuerpos están formados por grupos de átomos que los lazos de la afinidad unen entre sí para constituir un todo, como los astros del sistema planetario; y de tal modo, que se puede sustituir un átomo por otro siempre que tenga las condiciones necesarias para el equilibrio. (Ley de las sustituciones ó metalépsica). Esto dijo DUMAS, y adoptando y desarrollando la idea los Químicos LAURENT y GERHARDT, sentaron la base de sus concepciones teóricas que fué el **sistema atómico unitario**, estudiado ya en esta obra detenidamente, y ahora sólo vamos á compararle con el sistema dualístico.

Según esta teoría unitaria no se admite más que una sola fuerza manteniendo unidos los átomos, como por ejemplo los de azufre, oxígeno y potásio en el sulfato potásico. Y se dice que la molécula de dicho compuesto, cuya fórmula es SO_4K_2 está formada de un átomo de azufre, tres de oxígeno, y dos de potásio, ligados entre sí por la fuerza llamada afinidad ó de combinación, considerándose la sal como el producto de la sustitución directa ó indirecta del hidrógeno del ácido sulfúrico (SO_4H_2) por el potásio, sin tener en cuenta ni el ácido ni la base que se pueden emplear para su preparación, ni la neutralización de las electricidades que admitía el dualismo. En cambio, la antigua teoría representaba dicho cuerpo por la fórmula KO,SO_3 , admitiendo una afinidad ó fuerza actuando entre el oxígeno y el potásio para formar el óxido (KO); otra entre el azufre y el oxígeno para constituir el ácido anhídrico (SO_3); y, por fin, una tercera, que reunía el óxido potásico y el ácido sulfúrico de la sal. *En la actualidad se consideran unidos los átomos por virtud de una sola fuerza, si bien esta puede actuar con distinta energía entre los diferentes grupos de masas atómicas, ofreciendo superficies de clivaje heterodinámicas.*

En pos de este unitarismo vino la **teoría de los tipos químicos**, y antes que ella la de las *sustituciones ó metaléptica* que inició DUMAS con sus importantísimos descubrimientos, que antes hemos indicado. En efecto: él fué el primero en 1840 que manifestó, después de descubrir el ácido tricloracético, *que el cloro sustituye átomo por átomo al hidrógeno de algunos compuestos, y que el nuevo cuerpo clorado y la substancia hidrogenada primitiva correspondían al mismo tipo químico, cuando á pesar del cambio sufrido en la composición no se alteraban sus propiedades fundamentales*. Y así mismo fué también el primero que asociándose á la idea de REGNAULT, manifestó que *la substancia primitiva y los cuerpos que de ella se derivasen por sustitución corresponderían al mismo tipo mecánico, cuando á consecuencia de ella se modificasen sus propiedades fundamentales, sin que variase no obstante el número de átomos constitutivos*.

Tales fueron las bases sobre que se levantó la *teoría de los tipos*.—Nacida del estudio profundo de gran número de metamorfosis, se limitaba en este primer periodo á comparar los cuerpos, y á representarlos como si los unos derivasen de los otros por medio de *sustituciones (tipos de sustitución)*; pero después se modificó profundamente la teoría.

En un principio se colocaba dentro del mismo grupo á un compuesto cualquiera, y á los cuerpos que de él procedían en virtud de la *sustitución directa de un elemento por otro*. Posteriormente DUMAS añadió á los grupos constituidos de este modo los *compuestos nitrogenados que resultan de la sustitución del hidrógeno por el radical nitrilo NO₂*, acontecimiento de grande importancia, porque facilitó mucho el camino á las ideas que en la actualidad predominan acerca de las sustituciones de los residuos minerales ú orgánicos por los elementos.

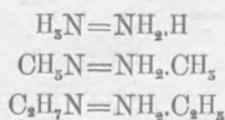
Seguía así su curso la teoría de los tipos, y como es carácter propio de todas las ideas exactas ser fecundas, y la que estudiamos contenía dentro de sí el gérmen de numerosos progresos, llegó el momento de *adquirir una forma nueva, y la tenemos ya con la idea profunda, análoga á la de los grupos funcionales, de referir todos los compuestos orgánicos y minerales á un corto*

número de tipos, de tal suerte escogidos, que representaban diversas formas de (**tipos de reacción ó de doble descomposición**).

Tal ha sido la obra durante algún tiempo de los continuadores de DUMAS, de cuyos trabajos vamos ahora á ocuparnos brevemente.

LAURENT fué el primero que comparó el agua (H_2O) con varios óxidos, y dijo que el hidrato de potasio (KOH) es agua en la cual un átomo de hidrógeno se ha sustituido por el potasio; el óxido potásico (K_2O) es asimismo agua, en la que los dos átomos de hidrógeno se han sustituido por el mismo metal; y también el óxido argéntico (Ag_2O) es agua, en la cual los dos átomos de hidrógeno se han reemplazado por la plata, é idéntica consideración aplicó á los demás óxidos é hidratos.

Así comenzaron los nuevos tipos, y en 1849 WURTZ descubrió los amoniacos compuestos ó aminas, haciendo notar en el primer escrito que acerca de ellos publicó, que estos cuerpos podían considerarse como éteres simples, en los cuales el equivalente de oxígeno estaría reemplazado por otro equivalente de amidógeno, ó como amoniaco en el cual un equivalente de hidrógeno estaría sustituido por alguno de los radicales metilo CH_3 ó etilo C_2H_5 . Y expresaba así las relaciones que hay entre dichos nuevos cuerpos y el amoniaco.



observándose, que si consideramos el amoniaco, cuya fórmula es NH_3 , con la siguiente $NH_2.H$, y si sustituimos el átomo de H por el grupo CH_3 , tendremos el cuerpo $NH_2.CH_3$ ó sea la metilamina; y si la sustitución se hace por el C_2H_5 , resulta la substancia $NH_2.C_2H_5$ ó sea la etilamina, cuyas fórmulas son enteramente iguales á las siguientes, sin descomponer, CH_3N y C_2H_7N .

Pocos meses después HOFFMANN al descubrir la dietilamina y trietilamina, acogió para la mejor interpretación de su nuevo descubrimiento las fórmulas que representaban la idea típica,

á lo cual contribuyó también con sus trabajos STERRY HUNT. Y dijo que los citados cuerpos no eran otra cosa más que amoníaco, en el cual se había reemplazado dos ó tres veces el peso elemental del hidrógeno por dos ó tres grupos etílicos. Así, re-

presentando la fórmula del amoníaco por $N \begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ decía que si sus-

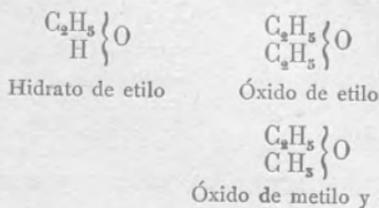
tituimos un átomo de hidrógeno por un grupo etílico, tendríamos

la etilamina $N \begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{Bmatrix}$, si por dos la dietilamina $N \begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{Bmatrix}$, y si

por tres la trietilamina $N \begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{Bmatrix}$

Impuesta ya por sí misma la idea de considerar el amoníaco como la combinación tipo de la aminas, teníamos sólo un dato aislado, todavía faltaba una doctrina, y esta nació de los trabajos de WILLIAMSON sobre la *eterificación y su gran descubrimiento de los éteres mixtos*. Este Químico eminente daba acerca de ella una admirable explicación: *si la molécula del alcohol, dijo, contiene un grupo etílico, la molécula de eter contendrá dos; y si la primera se representa por la fórmula C_2H_5OH , la segunda se representará por la siguiente $(C_2H_5)_2O$; y tanto á uno como á otro compuesto los comparó, no sólo con el agua, sino con los hidratos y los óxidos de la Química Mineral, viniendo á ser así el agua el tipo de todos esos cuerpos tan diferentes entre sí por sus propiedades, como análogos por su estructura molecular*. He aquí como se expresaba para que resultasen estas analogías.

Tipo.	Hidratos.	Óxidos.
$H \begin{Bmatrix} \\ \\ O \end{Bmatrix}$	$K \begin{Bmatrix} \\ \\ O \end{Bmatrix}$	$K \begin{Bmatrix} \\ \\ O \end{Bmatrix}$
Agua	Hidrato de potásio	Óxido de potásio
	$Na \begin{Bmatrix} \\ \\ O \end{Bmatrix}$	$Ag \begin{Bmatrix} \\ \\ O \end{Bmatrix}$
	Hidrato de sódio	Óxido de plata
	$CH_3 \begin{Bmatrix} \\ \\ O \end{Bmatrix}$	$CH_3 \begin{Bmatrix} \\ \\ O \end{Bmatrix}$
	Hidrato de metilo	Óxido de metilo

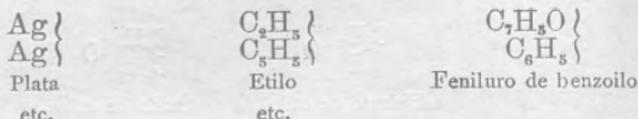


Esta teoría estableció entre el alcohol y el éter relaciones de la misma naturaleza que las que existen entre los ácidos y los éteres compuestos, comparando estos últimos con las sales. *De modo que los ácidos, las sales y los éteres compuestos fueron considerados como combinaciones de igual orden, y colocadas en el tipo del agua.*

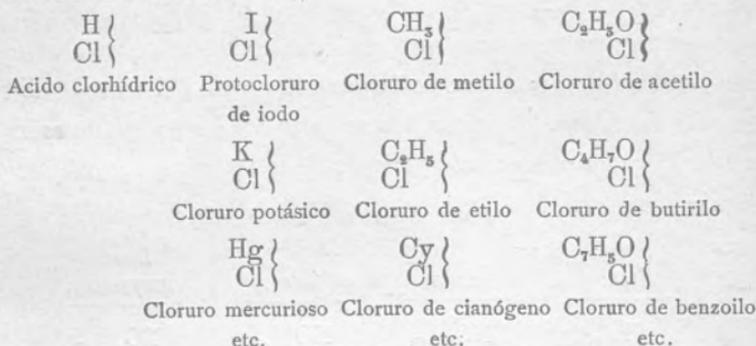
Tipo.	Ácidos.	Sales.	Éteres compuestos.
$\begin{array}{c} \text{H} \} \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ Agua	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \} \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ Ácido nítrico	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \} \\ \text{K} \} \text{O} \end{array}$ Nitrato de potasio	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \} \text{O} \end{array}$ Nitrato de etilo
	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \} \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$ Ácido acético	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \} \\ \text{Na} \} \text{O} \end{array}$ Acetato de sódio	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \} \text{O} \end{array}$ Acetato de etilo

Después de esto *se ampliaron mucho más los tipos, especialmente el tipo amoniaco*, y adoptando GERHARDT esta teoría la generalizó *añadiendo á los dos anteriores los tipos hidrógeno y ácido clorhídrico, colocando en el primero ó sea en el hidrógeno los radicales orgánicos é inorgánicos, los aldehidos y las ketonas*, como puede observarse en la siguiente tabla:

Tipo.	Cuerpos simples.	Radicales orgánicos.	Aldehidos y derivados.
$\begin{array}{c} \text{H} \} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hidrógeno	$\begin{array}{c} \text{Cl} \} \\ \text{Cl} \} \end{array}$ Cloro	$\begin{array}{c} \text{Cy} \} \\ \text{Cy} \} \end{array}$ Cianógeno	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hidruro de acetilo (aldehido)
	$\begin{array}{c} \text{Br} \} \\ \text{Br} \} \end{array}$ Bromo	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \} \\ \text{CH}_3 \} \end{array}$ Metilo	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \} \\ \text{CH}_3 \} \end{array}$ Metiluro de acetilo (ketona)
	$\begin{array}{c} \text{K} \} \\ \text{K} \} \end{array}$ Potasio	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hidruro de metilo	$\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \} \\ \text{H} \} \end{array}$ Hidruro de benzoilo

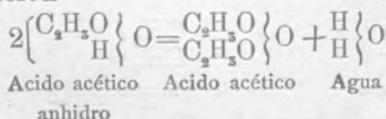


Y en el segundo, ó sea en el tipo ácido clorhídrico, reunió los cloruros, bromuros, ioduros, etc., orgánicos y minerales, como representamos á continuación:

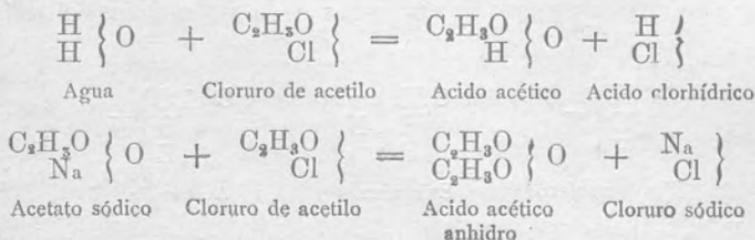


Establecidos ya los tipos agua, hidrógeno, ácido clorhídrico y amoniaco, el notable descubrimiento de los ácidos anhídros debido al sábio Químico CARLOS FEDERICO GERHARDT proporcionó la ocasión de *ampliar el tipo agua*.

No hacía mucho tiempo, que él mismo había manifestado que los ácidos anhídros monobásicos no existían, y después tuvo la gloria de descubrirlos. Sin embargo, aquella primera afirmación no estaba absolutamente desprovista de fundamento. Tenía razón al decir, que la molécula de ácido acético no constaba de los elementos necesarios para formar una molécula de agua por deshidratación; pero no había previsto, que dos moléculas del mismo pudieran reunirse para constituir una de agua y otra de ácido anhídrido, y que ésta contuviera los restos de dos moléculas de ácido hidratado, como puede verse en las fórmulas que exponemos á continuación



De modo, que lejos de ser este punto un obstáculo, fué una confirmación de la teoría, dándonos una demostración satisfactoria de las reacciones siguientes del cloruro de acetilo:

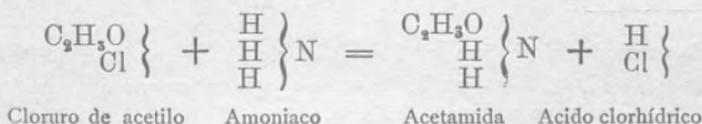


Si tratamos ahora de explicar estas reacciones, haremos observar, que en la primera el cloro del cloruro de acetilo quita al agua un átomo de hidrógeno, cuyo lugar ocupa el mismo acetilo; y en la última el sodio del acetato—que representa el segundo átomo de hidrógeno—se reemplaza igualmente por el acetilo, formándose á causa de esta doble sustitución, primero el ácido acético, y después el anhídrido, volviendo así estos dos cuerpos á subordinarse al agua por un experimento directo.

La idea, pues, de un tipo agua, no se presentaba como una vana especulación, sino que se hallaba fundada en una manera de interpretar los hechos sumamente natural.

Del ejemplo anterior se desprende también, porqué GERHARDT llamó á sus tipos de *doble descomposición*, y por qué admitía que cuando las moléculas entran en reacción siempre se determina un cambio entre los átomos, y éste cambio que era la doble descomposición: especie de reacción que es, en efecto, la más frecuente, pero no la única como dicho Químico suponía.

Veamos traducido su pensamiento con un ejemplo.



Estas reacciones y otras análogas le obligaron á ampliar el tipo amoniaco, refiriendo á éste, no sólo los amoniacos compuestos y álcalis orgánicos sino también las amidas. Y decía: estas no difieren de los alcalóides por otra cosa que por la naturaleza oxigenada del radical. La etilamina y la acetamida son combinaciones del mismo orden, y las diferencias notables que en sus propie-

dades se advierten, *son dependientes de la influencia del oxígeno que ha entrado en el radical* (1)



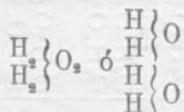
Esta influencia es de tal suerte, que la introducción de radicales oxigenados en la molécula del amoniaco puede dar á este álcali los caracteres de un ácido, lo cual servía para demostrar, que los cuerpos compuestos son, hasta cierto punto, en sus propiedades, una función de la naturaleza y del agrupamiento de los átomos elementales que contienen. Y si por una parte los cuerpos formados de los mismos elementos pueden diferir en cuanto á la agrupación molecular, por otra los cuerpos de igual colocación atómica pueden distinguirse por la naturaleza de sus elementos. Por lo tanto no hay que sorprenderse de encontrar en el mismo tipo cuerpos muy desemejantes, porque entrambos casos exigen que se demuestre la diferencia de propiedades, y á partir del agua, que es indiferente, podrán constituirse ya ácidos enérgicos, ya bases poderosas, sin más que reemplazar al hidrógeno en el primer caso por un radical oxigenado, y en el segundo por un elemento tan electropositivo como el potasio. Y este fué el pensamiento que dominó para formar la tabla siguiente, publicada por GERHARDT en su *Memoria* sobre los ácidos orgánicos, al hacer la primera tentativa acerca de su teoría de los tipos.

(1) Los radicales alcohólicos positivos ó *alcoholilos*, se convierten fácilmente en los de los ácidos ó negativos, empleados antes en la escritura química, sustituyendo dos átomos de hidrógeno por uno de oxígeno.

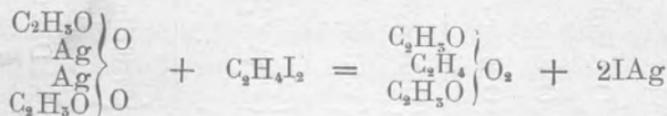
Así se transforma, por ejemplo, el C_2H_5 en $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; el C_3H_7 en $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$; el C_4H_9 en $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$, etc.

	Extremidad izquierda ó positiva.	Términos intermedios.	Extremidad derecha ó negativa.
Tipo agua $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$	$C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ Alcohol. $C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ Eter. $C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ Eter etilmetílico.	$C_2H_5O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ Eter acético.	$C_2H_3O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ Acido acético. $C_2H_3O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ Acido acético anhidro. $C_2H_3O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ Anhidrido acetobenzóico.
Tipo hidrógeno $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$	$C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ Hidruro de etilo. $C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ Etilo.	$CH_3 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ Acetona. $C_2H_5O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$	$C_2H_3O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ Aldehido. $C_2H_3O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ Acetilo. $C_3H_5O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$
Tipo clorhídrico $\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$	$C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$ Eter clorhídrico.		$C_2H_3O \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$ Cloruro de acetilo.
Tipo amoniaco $\left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$	$C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$ Etilamina. $C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$ Dietilamina. $C_2H_5 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$ Trietilamina.		$C_2H_5O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$ Acetamida.

Vemos, pues, que la teoría de los tipos comprendía ya gran número de compuestos; pero estaba muy lejos de abarcarlos todos, y hasta que WILLIAMSON indicó la conveniencia de adoptar *tipos resultantes de la condensación de varias moléculas de agua*, era imposible referir la molécula de los ácidos polibásicos á una sóla de aquélla. Así es, que refería el ácido sulfúrico al tipo doble



y escribiendo su fórmula $(\text{SO}_2)'' \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ ó $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$, se observa que las dos moléculas de agua quedan unidas por el radical bivalente $(\text{SO}_2)''$, que reemplaza á dos átomos de hidrógeno. De aquí resulta otro giro importante de la teoría de los tipos, del cual proceden *los tipos condensados y la teoría de los radicales poliatómicos*, que tienen la propiedad de sustituir al hidrógeno de varias moléculas de agua quitando algo á cada una de ellas, y soldando ó uniendo sus restos entre sí, propiedad demostrada de una manera indubitable por WURTZ con sus experimentos acerca del glicol, resultante de la acción del ioduro de etileno sobre dos moléculas de acetato de plata.



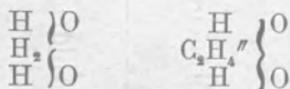
Dos moléculas de acetato
de plata

Ioduro de
etileno

Glicol diacético

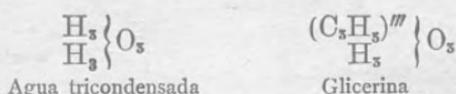
Ioduro de
plata

En el glicol ordinario el mismo radical C_2H_4 une los restos de dos moléculas de agua ($2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$) sustituyendo á un átomo de hidrógeno de cada una de ellas.

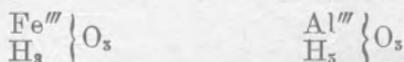


Una consideración idéntica hizo también respecto á la glicerina, pero interpretando bajo una forma nueva los admirables

resultados obtenidos por BERTHELOT en la síntesis de los cuerpos grasos, anticipó la idea de que aquella substancia podía considerarse como procedente de un tipo agua tres veces condensado, en el que los restos de tres moléculas ($3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$) estarían en ella unidos por el radical trivalente denominado glicerilo (C_3H_5)'''



La glicerina se comparó con los hidratos férrico y alumínico, considerados entonces como trivalentes, y ODLING representó su composición por las fórmulas



De suerte, que al tipo agua dos ó tres veces condensado, se referían los compuestos minerales y orgánicos más diversos, como los ácidos polibásicos incluidos por WILLIAMSON y GERARDT, las bases poliácidas por ODLING, y los alcoholes poliatómicos por WURTZ. Consignando además que CANNIZARO en 1858 fué el primero que consideró ciertos metales como divalentes, lo que permitió colocar al lado de los alcoholes diatómicos multitud de hidratos de la Química mineral.

En razón á que bastan para darse cuenta del principio que se examina, nos contentaremos sólo con los *tipos condensados* que hemos citado, añadiendo que de la misma manera que un radical polivalente ó poliatómico puede unir varias moléculas de agua, del mismo modo pueden reunirse varias moléculas de hidrógeno ó de amoníaco, sirviendo los siguientes ejemplos para demostrar cuan fácil es referir una multitud de compuestos á los tipos hidrógeno, ácido clorhídrico y amoníaco, condensados diferentes veces.

Tipos	Tipos	Tipos	Tipos
$\left. \begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} \text{ ó } \left. \begin{array}{l} Cl_2 \\ H_2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} H_3 \\ H_3 \end{array} \right\} \text{ ó } \left. \begin{array}{l} Cl_3 \\ H_3 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$	$\left. \begin{array}{l} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{array} \right\} N_3$
$\left. \begin{array}{l} (SO_2)'' \\ Cl_2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} (PO)''' \\ Cl_3 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} (CO)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$ Urea	$\left. \begin{array}{l} C_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{array} \right\} N_3$ Melamina
Cloruro de sulfurilo $\left. \begin{array}{l} (CO)'' \\ Cl_2 \end{array} \right\}$	Cloruro de fosfórico $\left. \begin{array}{l} B''' \\ Cl_3 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} (C_2O_2)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$ Oxamida	$\left. \begin{array}{l} CO'' \\ CO'' \\ H_5 \end{array} \right\} N_3$ Biuret
Cloruro de carbonilo $\left. \begin{array}{l} Ca'' \\ Cl_2 \end{array} \right\}$	Cloruro de boro $\left. \begin{array}{l} Bi''' \\ Cl_3 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} (C_2H_4)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$	$\left. \begin{array}{l} (C_2H_4)'' \\ (C_2H_4)'' \\ H_5 \end{array} \right\} N_3$
Cloruro de calcio $\left. \begin{array}{l} (C_2H_4)'' \\ Cl_2 \end{array} \right\}$	Cloruro de bismuto $\left. \begin{array}{l} (C_3H_3)'' \\ Cl_3 \end{array} \right\}$	Etileno-diamina $\left. \begin{array}{l} C_6H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} N_2$	Dietileno-triamina $\left. \begin{array}{l} (C_6H_5)'' \\ H_5 \\ H_5 \end{array} \right\} N_3$
Cloruro de etileno	Tricloruro de alilo	Fenileno-diamina	Picramina

En estos ejemplos se observa, que todas las combinaciones que se referían á tipos condensados encerraban, ya un elemento, ya un radical polivalente, y la causa de que varias moléculas se reunieran en una sola, se atribuía á que en cada una de aquellas desaparecía un átomo, y los vacíos formados de este modo venían á llenarse por un elemento ó por un grupo indivisible de estos.

Del mismo modo se explicaba, que un radical ó elemento polivalente fuera capaz de unir entre sí varias moléculas de distinta naturaleza, como por ejemplo, una de ácido clorhídrico y otra de agua, reemplazando en cada una de ellas á un átomo de hidrógeno. Y también, que una molécula de agua pudiera agregarse á otra de amoniaco, y que tres moléculas, dos de ácido clorhídrico y una de agua, ó dos de agua ó una de ácido clorhídrico, pudieran unirse, mediante un radical trivalente ó dos divalentes, constituyendo de este modo **los tipos mixtos que ODLING introdujo en la ciencia, y que para su mayor comprensión pueden verse algunos ejemplos en el cuadro siguiente:**

Tipos	Tipos	Tipos	Tipos
$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ \text{H} \} \\ \text{HCl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ \text{H} \} \\ \text{H} \} \text{N} \\ \text{H} \} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ \text{H} \} \\ \text{HCl} \\ \text{H} \} \text{O} \\ \text{H} \} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{HCl} \} \\ \text{HCl} \} \\ \text{H} \} \text{O} \\ \text{H} \} \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ (\text{C}_2\text{H}_4) \} \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ (\text{C}_2\text{O}_2)'' \} \\ \text{H} \} \text{N} \\ \text{H} \} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ (\text{C}_5\text{H}_5)''' \} \text{Cl} \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} (\text{C}_5\text{H}_5)''' \} \text{Cl}_2 \\ \text{H} \} \text{O} \end{array}$
Glicól clorhídrico	Acido oxámico	Monoclorhidrina	Diclorhidrina
$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ (\text{SO}_2) \} \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5 \} \\ \text{C}_2\text{O}_2 \}'' \} \text{O} \\ \text{H} \} \text{N} \\ \text{H} \} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ (\text{C}_5\text{H}_5)''' \} \text{Cl} \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})' \} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_4)'' \} \text{Cl}_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_4)'' \} \text{O} \end{array}$
Acido cloro-sulfúrico de Williamson	Oxametana	Monocloracetina	Diclorhidrina dietilénica
$\begin{array}{l} (\text{C}_5\text{H}_5)''' \} \text{O} \\ \dots \} \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)' \} \text{O} \\ (\text{CO})'' \} \\ \text{H} \} \text{N} \\ \text{H} \} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{H} \} \text{O} \\ (\text{C}_2\text{H}_4)'' \} \text{Cl} \\ (\text{C}_2\text{H}_4)'' \} \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)''' \} \text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \} \text{O} \end{array}$
Epiclorhidrina de Berthelot	Uretano	Monoclorhidrina dietilénica	Dicloracetina

Si se comparan estas fórmulas con las empleadas hoy en la escritura química, no puede menos de reconocerse que representan el tránsito entre las *experimentales ó prácticas* y las llamadas *desarrolladas ó de constitución*.

En resumen: la necesidad de referir á cuerpos más sencillos las sustancias de composición compleja, para tener una idea clara acerca de su constitución, hizo pensar en los TIPOS QUÍMICOS.—DUMAS fué el primero que generalizó los fenómenos de sustitución observados en algunos cuerpos (metalépsia), y dijo que un compuesto orgánico cualquiera podía considerarse como TIPO, en el que sustituyendo uno ó varios átomos por los de otro cuerpo se originan nuevas sustancias, resultando así agrupadas un gran número de ellas, como, por ejemplo, los ácidos monocloracético, bicloracético y tricloracético.

LAURENT continuó el mismo estudio, y dijo que los cuerpos derivados por sustitución tienen siempre grandes analogías en sus propiedades con las que poseen las sustancias de que se derivan (tipos químicos).

Más tarde WILLIAMSON hizo notar que varios cuerpos podían corresponder á un mismo tipo, aunque tuviesen diferentes propiedades (tipos mecánicos), siempre que presentasen reacciones análogas. — Y GERHARDT generalizando este nuevo punto de vista, apoyado por los trabajos de WURTZ, HOFFMANN y otros Químicos, estableció los cuatro tipos siguientes



agrupando á su alrededor todos aquellos cuerpos que podían experimentar análogas metamorfosis ó transformaciones químicas. Y si alguno presentaba á la vez dos sistemas diferentes de reacciones características de dos tipos distintos, la fórmula de este cuerpo debería ser en cada caso la que correspondiera á la serie de transformaciones que estaba experimentando.

Al TIPO HIDRÓGENO $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \}$ se refirieron los radicales simples y compuestos monovalentes, los cuerpos formados por la unión de dos radicales monovalentes distintos simples ó compuestos, y los radicales simples y compuestos divalentes cuya molécula no está formada más que de un solo átomo ó grupo (metalóides, metales, hidrocarburos, hidruros, compuestos órgano-metálicos). Todos estos cuerpos pueden resultar de la sustitución parcial ó total del hidrógeno del tipo.

En el TIPO ÁCIDO CLORHÍDRICO $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix} \}$ se incluyeron todos los compuestos formados por los halógenos con un radical monovalente cualquiera (fluoruros, cloruros, bromuros, ioduros, cianuros).

EN EL TIPO AGUA se agruparon todos los compuestos formados por el oxígeno, azufre, selenio y telurio con los radicales monovalentes y parte de los divalentes (óxidos, sulfuros, seleniuros, telururos, hidratos, sulfhiáratos, selenhidratos, los alcoholes, las sales, los eteres, etc.)

Y por último: al TIPO AMONIACO $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{N}$ se referían las aminas y amidas, las fosfaminas, arsenaminas, estibaminas, etc.

Como un gran número de cuerpos no podían referirse á tipo alguno de los antedichos fué necesario crear los CONDENSADOS, que no son otra cosa más que los precedentes duplicados, triplicados, etc.

Se idearon después los denominados MIXTOS por la misma razón que fué necesario crear antes los condensados, y aparecieron enseguida los DINÁMICOS á consecuencia de los trabajos de FRANKLAND acerca del poder de combinación de los elementos y sus investigaciones sobre los compuestos organo-metálicos, agregando KEKULÉ el

TIPO FORMENO $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ C de especial importancia para los compuestos del

carbono, desapareciendo en cambio el ClH, refundido en el tipo H.

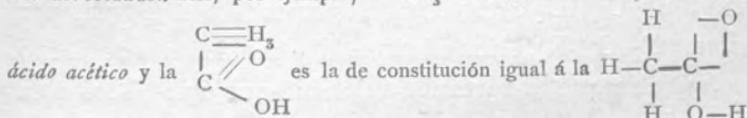
Y finalmente se transformaron las fórmulas típicas en las de constitución modernas.

Esta teoría ha prestado y puede prestar todavía grandes servicios como medio pedagógico para mostrar á los principiantes las relaciones químicas que existen entre gran número de cuerpos, pero actualmente no tiene importancia científica alguna.

Fórmulas racionales.—Si conocemos la fórmula práctica ó experimental de un cuerpo, su magnitud molecular, y su función química, no resta otra cosa más que determinar el agrupamiento de los átomos; y en el caso de un compuesto orgánico averiguar el lugar que ocupa el grupo característico de la función y la forma de la cadena carbonada para poder escribir su *fórmula racional* (1).

Estas fórmulas no son exclusivamente *ecuaciones químicas abreviadas* como decía el ilustre GERHARDT, porque además de mostrarnos las transformaciones de que los cuerpos son susceptibles, sus modos de génesis más importantes y sus propiedades, son también un medio excelente, y el único de que disponemos hasta ahora, para poder representar sus diversos estados isoméricos.

(1) Los Químicos alemanes establecen una distinción clara entre las *fórmulas racionales* y las de *constitución*, diciendo que las primeras representan sólo algunas de las transformaciones posibles de los cuerpos, y son, por tanto, *fórmulas de constitución abreviadas*. Así, por ejemplo, la $\text{CH}_3\text{—CO.OH}$ es una *fórmula racional* del



Las fórmulas racionales han variado mucho, al paso que se han modificado las hipótesis fundamentales admitidas para explicar la composición de los cuerpos.

En otro lugar de esta obra hemos dado á conocer las que están basadas en las antiguas teorías dualística y de los tipos químicos, que no tienen en la actualidad más importancia que desde el punto de vista histórico.

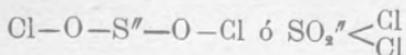
El fundamento de las fórmulas racionales que hoy se emplean, es la teoría de la valencia ó dinamicidad de los átomos; y se determinan, transformando los cuerpos en otros cuya estructura molecular es conocida, ó excindiéndolos en una serie de productos cuya constitucion ha sido ya establecida por medios sintéticos, ó también sintetizando los cuerpos partiendo de otros cuya fórmula racional es conocida.

Pondremos algunos ejemplos para aclarar estas ideas.

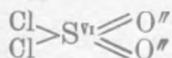
Si quisiéramos determinar la fórmula racional del ácido sulfúrico (SO_4H_2), tendremos en cuenta que esta substancia puede producirse mediante la acción del agua sobre el cloruro de sulfurilo (Cl_2SO_2), cuyo cuerpo se obtiene sintéticamente haciendo actuar el gas cloro (Cl_2) sobre el sulfuroso (SO_2) en virtud de la reacción siguiente



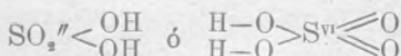
Admitiendo la divalencia del azufre y del oxígeno, y la monovalencia del cloro, la fórmula racional de dicho compuesto será



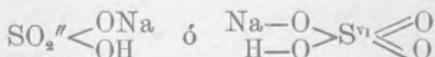
y si el átomo de azufre le suponemos hexavalente, el mismo cuerpo tendrá la fórmula que ponemos á continuación



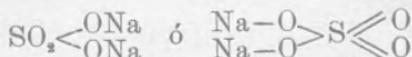
Y ahora, como esta substancia reaccionando con dos moléculas de agua [$2(\text{H}-\text{O}-\text{H})$] cambia sus dos átomos de cloro (Cl_2) por dos oxidrilos $2(-\text{O}-\text{H})$, eliminándose dos moléculas de ácido clorhídrico, resulta que la fórmula del ácido sulfúrico será una de las dos siguientes:



Y establecidas estas fórmulas, las de sus derivados son fáciles de obtener con sujeción á la ley de las sustituciones fundada en la valencia. Las sales, por ejemplo, que resultan como sabemos sustituyendo total ó parcialmente el hidrógeno de los ácidos por radicales positivos simples ó compuestos, tendrán en este caso, si el metal ó radical positivo es el sódio, las siguientes fórmulas.

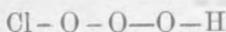


Sulfato ácido de sódio Sulfato ácido de sódio

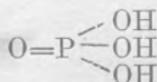


Sulfato neutro de sódio Sulfato neutro de sódio

Al determinar las fórmulas de constitución, resulta frecuentemente que los átomos plurivalentes forman una cadena abierta simple ó ramificada, como por ejemplo la de los ácidos clórico y fosfórico.

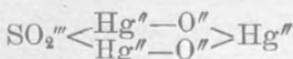


Ac. clórico
(Cadena simple)

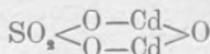


Ac. fosfórico (ortho)
(Cadena ramificada)

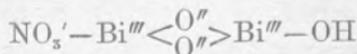
y estos compuestos se llaman *acíclicos*. Pero en otros casos la cadena que resulta es cerrada, con ó sin cadenas laterales, como en los sulfatos-óxidos de mercurio y cádmio, y en el nitrato-óxido-hidrato de bismuto, cuyas fórmulas ponemos á continuación.



Sulfato-óxido de mercurio
(Turbit mineral)



Sulfato-óxido de cádmio

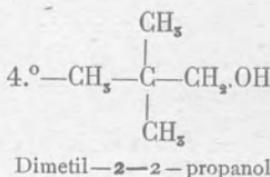
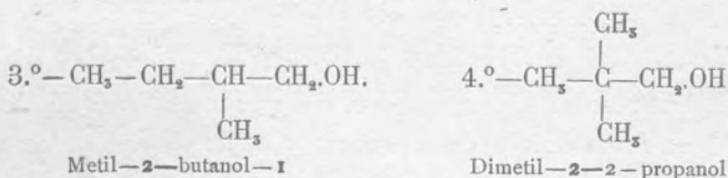
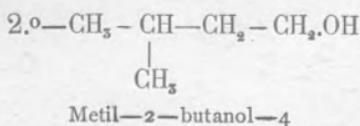
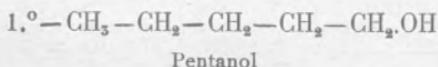


Nitrato-óxido-hidrato de bismuto
(Magisterio de bismuto)

y estas substancias ó cuerpos se denominan *cíclicos*.

En Química Mineral esta distinción no tiene gran importancia, pero en la Orgánica entraña diferencias profundas en las propiedades de los cuerpos, y es la base actual de su clasificación

Si ahora quisiéramos determinar la fórmula racional de una substancia orgánica, como por ejemplo la del alcohol amílico, que está constituido por cinco átomos de carbono, doce de hidrógeno, y uno de oxígeno ($C_5H_{12}O$), le oxidaríamos, y si el alcohol produce un ácido con el mismo número de átomos de carbono que tiene él, esto nos muestra que es *primario*: es decir, que el grupo funcional está en la extremidad de una cadena, y también que el grupo alcohólico no está ligado más que con un átomo de carbono $\left(\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C \end{array} \right)$. Haciendo ahora el cálculo del número de isómeros posibles, á partir de los hidrocarburos, resulta que no pueden existir más que los siguientes alcoholes primarios.



Pero los ácidos correspondientes á estos alcoholes son conocidos y se han preparado sintéticamente, de modo que comparando el producto obtenido por oxidación del alcohol con dichos cuatro ácidos, aquél con el que se identifique nos servirá para determinar la fórmula racional de dicho alcohol.

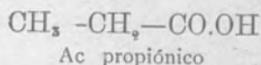
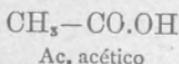
Si el ácido obtenido es por ejemplo el $\overset{1.}{CH_3} - \overset{2.}{\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}} - \overset{3.}{CH_2} - \overset{4.}{CO}.OH$ (Metil-2-butanoico-4) la fórmula del alcohol será la

correspondiente á este ácido, ó sea la $\overset{1.}{\text{CH}_3} - \overset{2.}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H} - \overset{3.}{\text{CH}_2} - \overset{4.}{\text{CH}_2}.\text{OH}$

(Metil—2—butanol—4, ó alcohol amílico de fermentación).

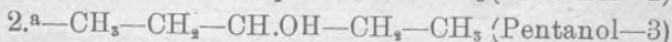
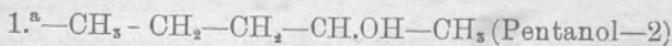
Si el alcohol no ha dado por oxidación un ácido con el mismo número de átomos de carbono que él, sino otros que tienen menos, esto prueba que el alcohol no es primario.

Si los ácidos son el acético y propiónico, que representamos á continuación.



resulta de la inspección de estas fórmulas, que la cadena primitiva del alcohol se ha roto entre el segundo y tercero átomos de carbono, y es evidente que el grupo funcional alcohólico (secundario) debía encontrarse ligado con uno de los dos átomos de carbono que ahora están unidos con el grupo funcional ácido.

De todo lo cual se infiere, que hay dos fórmulas posibles del alcohol considerado, que son las siguientes:



Para decidir ahora cuál de las dos fórmulas es la verdadera, basta saber si el alcohol primitivo es ó nó activo para la luz polarizada. Si es activo, le corresponde la primera fórmula; y si es inactivo, la segunda (Teoría del carbono disimétrico de LE BEL y VAN'T HOFF).

Establecida la fórmula racional del alcohol, podremos con arreglo á la ley de las sustituciones fundada en la valencia, determinar con gran facilidad las que corresponden á todos sus derivados (1).

Alotropia.—Durante un lapso de tiempo muy considerable se ha creído que los cuerpos de idéntica composición química tenían necesariamente iguales propiedades.

(1) Cuanto á las fórmulas estereoquímicas véase más adelante.

Pero las observaciones y experiencias hechas posteriormente han demostrado la inexactitud de tal afirmación, considerada como un *axioma* en tiempos de HAUY, que es uno de los fundadores de la Cristalografía.

Las antiguas observaciones de LAVOISSIER y DAVY acerca de las variedades del carbono; los estudios posteriores de los grafitos; los del ozono y del azufre en sus diferentes formas incompatibles, y en el estado amorfo; los realizados acerca de los múltiples estados en que se presentan el fósforo, arsénico, selénio, telurio, boro, silicio, y los metales; han dado por resultado la admisión definitiva en la ciencia de la noción de la **alotropía**, debida á BERZELIUS, *y cuyo nombre sirve para designar la propiedad que poseen la mayoría, casi todos los elementos químicos, de presentarse en diversos estados de agrupación ó de condensación atómica ó molecular, con propiedades físicas y químicas distintas, conservando sólo cada uno de aquellos elementos el carácter químico fundamental de producir el mismo compuesto, cualquiera que sea su estado, al reaccionar con otro en pesos iguales.*

Así, por ejemplo, producen en peso igual, la misma cantidad de gas carbónico y ácido fosfórico, las múltiples variedades del carbono y del fósforo. Y lo mismo sucede con el azufre, selénio telurio, etc.

Lo difícil es poder precisar si la alotropía debe incluirse entre los fenómenos de orden físico ó químico.

Hay algunos estados alotrópicos que pueden resistir á la combinación de tal suerte, que dan series distintas de compuestos en tanto que no se les somete á reacciones suficientemente enérgicas para reducirlos á un estado idéntico.

Y como hay cuerpos, tales como el níquel y el cobalto, dotados de un peso atómico igual ó casi igual, pero diferentes hasta ahora en la serie de compuestos que ellos forman, algunos Químicos han pensado en si algunos de los estados alotrópicos de los elementos *serían casos de transmutación.*

BERZELIUS creía que una diversidad semejante á la del níquel y cobalto, aunque menos profunda, existía para los estados

alotrópicos de algunos elementos, y citaba en apoyo de su opinión numerosos ejemplos.

Según él existían dos series paralelas de sulfuros de fósforo: una, en la que este metalóide existe al estado de fósforo blanco y otro, al de fósforo rojo. Tal afirmación no se ha comprobado después, pero MM. BRODIE y BERTHELOT han demostrado que sometiendo los grafitos á la acción de un agente oxidante, cada variedad de estos cuerpos da óxidos especiales, y cada uno de estos óxidos produce también derivados diferentes que los regeneran, no produciéndose ácido carbónico sino por una oxidación más profunda.

Pero la demostración de este género de observaciones es difícil; porque sería preciso, según nuestro modo de entender, que se hubieran preparado por síntesis compuestos diferentes, partiendo de los diversos estados alotrópicos, y que se hubiesen regenerado estos mediante los compuestos correspondientes: cosa que hasta ahora no se ha realizado.

La causa de la alotropía se atribuye actualmente á la distinta agrupación y condensación de los átomos, ó á la desigual magnitud de las moléculas de una misma substancia. Sin discutir ahora las formas hipotéticas de condensación, la hipótesis parece imponerse en el caso del ozono; y es igualmente verosímil para el carbono después de las investigaciones de BERTHELOT acerca de la generación de los diversos estados de este cuerpo simple por las condensaciones y descomposiciones progresivas de los carburos de hidrógeno.

Y por último: los diferentes estados del azufre pueden también explicarse del mismo modo.

Pero las variedades alotrópicas de los elementos no ofrecen sólo magnitudes moleculares diversas, sino que poseen así mismo cantidades de energía diferentes, bajo el mismo peso.

En efecto: las mediciones térmicas nos muestran que hay desprendimiento ó absorción de calor en el cambio de un estado á otro, y que estos mismos estados de un cuerpo simple poseen también calores de combustión diferentes.—Cuando se queman, por ejemplo, 12 gramos de carbono diamante desprenden 94'3

calorías, en tanto que la misma cantidad de carbono amorfo origina 97'6; produciendo entrambos el mismo peso de gas carbónico.

Estas variaciones térmicas, relacionadas con la cantidad de energía que poseen los cuerpos en sus diferentes estados, nos dan cuenta de sus afinidades desiguales.

Los cuerpos simples al transformarse ganan ó pierden, no una porción de materia, sino una parte de su energía. Dos estados alotrópicos difieren entre sí como un cuerpo sólido de otro líquido, esto es, por una cierta cantidad de calor. Para conocer un cuerpo no basta saber su naturaleza ó los elementos ponderables de que está formado; es preciso además tener en cuenta el calor que desprende ó absorbe en sus reacciones químicas.

Cuanto á las modificaciones interiores de estructura atómico-molecular, que se traducen exteriormente por los diferentes estados alotrópicos, es difícil fijarlas con exactitud en el estado actual de nuestros conocimientos científicos.

Esto no obstante, en un gran número de casos el mecanismo no es otro que *una condensación atómica ó molecular de los cuerpos simples*: es decir, un aumento en el número de los átomos constitutivos de la molécula, ó una combinación de las moléculas de los cuerpos simples con ellas mismas.

Así, en el ozono la molécula consta de tres átomos, y en el oxígeno sólo de dos. El vapor de azufre á 440° está formado de moléculas de seis átomos, y las del vapor del azufre normal consta de dos: la magnitud molecular, es, por consiguiente, tres veces mayor, ó lo que es lo mismo, se han condensado tres moléculas normales en una.

Las formas alotrópicas del carbono parecen ser igualmente estados múltiples de condensación del mismo cuerpo, considerado como un gas perfecto. Esta hipótesis sirve para explicar la fijeza del carbono y la volatilidad de sus compuestos, la diversidad de calores específicos de los distintos carbonos, las anomalías térmicas de sus compuestos gaseosos, etc.

El silicio y el boro se aproximan al carbono por sus estados múltiples; y muchos metales, en el estado en que nosotros los observamos, parecen ser productos de condensaciones sucesivas.

En resumen: el estudio de la alotropía conduce á considerar las moléculas de un gran número de cuerpos sólidos, líquidos y gaseosos, como constituidas por la reunión de otras más sencillas, no diferenciándose esta reacción de las que producen los cuerpos compuestos más que por la identidad de las masas que actúan entre sí.

Muchas son comparables á los carburos formados á partir de radicales primitivos con desprendimiento de calor, como la bencina por ejemplo (C_6H_6), constituida por la condensación de tres moléculas de acetileno ($3C_2H_2$) con desprendimiento de 57 calorías por cada molécula de este último cuerpo.

Y tales como se encuentran al estado libre muchos cuerpos simples son sustancias muertas, ó que han perdido parte de la energía correspondiente á los verdaderos elementos primitivos. Así se explica, por que el carbono no se combina más que á la temperatura del arco eléctrico, á la cual se produce, parcialmente á lo menos, una disociación molecular.

Estas consideraciones nos obligan á admitir, como hemos dicho antes, que los estados alotrópicos son, en la inmensa mayoría de los casos, *verdaderas combinaciones formadas por la unión de muchas moléculas idénticas*.

Y admitida esta hipótesis, al observar que al lado de los elementos isómeros se encuentran otros cuyos pesos atómicos son múltiplos, como por ejemplo, el oxígeno, azufre, selénio y telurio, no es extraño que algunos Químicos hayan pensado en si serán diferentes grados de condensación de una materia única; pero hasta ahora no se ha podido transformar ningún elemento en otro, y la experiencia en estas cuestiones es el criterio supremo.

Además conviene tener en cuenta una diferencia esencial, que separa los cuerpos simples de todos los demás.

La cantidad de calor necesario para producir una misma variación de temperatura sobre los carburos de hidrógeno condensados, por ejemplo, crece proporcionalmente á su peso molecular. Para una molécula de bencina gaseosa es necesario tres veces más calor que para una molécula de acetileno, bajo el mismo

volumen; y por el contrario, los cuerpos simples con pesos atómicos múltiples unos de otros, exigen siempre la misma cantidad de calor para experimentar idéntica variación de temperatura.

Un litro de hidrógeno y otro de nitrógeno absorben la misma cantidad de calor, aunque el segundo es 14 veces más pesado que el primero. De modo, que *hay una propiedad fundamental opuesta á la admisión de la hipótesis científica que considera á todos los cuerpos simples actuales como estados de diferente condensación de alguno de ellos.*

Isomería.—Polimería.—Tautomería ó Desmotropia — Estereoisomería.—Durante algún tiempo los Químicos han creído, que bastaba saber la naturaleza y el número de los átomos que contiene un cuerpo para deducir sus propiedades físicas y químicas; pero cuando se observó que el aragonito, cuya fórmula es igual á la de la caliza romboédrica, cristaliza en forma perteneciente á diferente sistema, se consideraron insuficientes dichos conocimientos para inferir las propiedades de los cuerpos, *y se dijo que la composición química no afectaba á las propiedades físicas.*

En 1823 FEDERICO WÖLLER descubrió las sales de un ácido llamado ciánico, y analizadas resultaron compuestas de un átomo de carbono, otro de nitrógeno y uno de oxígeno, es decir, con la fórmula CNO, y además con un átomo de metal M igual CNOM.

JUSTO LIEBIG estudiando poco después los explosivos HOWARD y BRUGNATELLI, que se preparaban entonces con alcohol, nitrato de plata y de mercurio, descubrió el ácido llamado fulmínico, que tiene la misma composición centesimal que el ciánico, pero que no es explosivo como aquél.

BERZELIUS supuso que FEDERICO WÖLLER no había hecho bien el análisis de los cianatos, pero se comprobó la exactitud de sus resultados, y, por tanto, que los cianatos y fulminatos tienen la misma composición y diferentes propiedades físicas y químicas.

En 1828 el mismo WÖLLER transformó, mediante la acción del calor, el cianato amónico en urea, y calentando este último cuerpo obtuvo el ácido cianúrico, que es otra substancia de igual

composición centesimal que el ciánico y fulmínico, pero con distintas propiedades.

Posteriormente LIEBIG y WÖLLER descubrieron la ciamelida de igual composición que los anteriores cuerpos, y así se tenían ya cuatro compuestos que estando formados de los mismos elementos y en iguales proporciones poseen propiedades químicas distintas, lo cual estaba en contraposición con lo que entonces se admitía.

En la misma época FARADAY descubrió muchos hidrocarburos de igual composición y diversas propiedades, y el mismo BERZELIUS encontró dos óxidos de estaño y demostró que el ácido racémico tiene la misma composición que el dextrotartárico.

Estos hechos, y muchos más descubiertos posteriormente, hicieron necesaria una reforma de las ideas científicas de aquella época, y se propuso por BERZELIUS el nombre de **isómeros**, para designar á los cuerpos que presentando lo misma composición, tienen, no obstante, propiedades físicas y químicas diferentes.

Más tarde el mismo BERZELIUS demostró que en todos los casos como en el de los hidrocarburos de FARADAY, se podía explicar la isomería de una manera sencilla—puesto que se observaba una relación simple entre las densidades de los vapores—admitiendo que las moléculas de estos cuerpos *tenían distinta magnitud*.—De modo, que relacionando ésta con las citadas densidades, se podía admitir que en las moléculas de los distintos hidrocarburos había dos, tres, cuatro, ó n veces más átomos, y así podían comprenderse sus distintas propiedades.

Esta explicación dada por BERZELIUS acerca de la isomería de los carburos descubiertos por FARADAY, era una consecuencia de la hipótesis emitida por AVOGADRO, que ejerció, como sabemos, gran influencia en las ideas que tenía el ilustre Químico sueco sobre la constitución molecular de los cuerpos.

En efecto: *si admitimos que en igual volumen los diversos hidrocarburos tienen idéntico número de moléculas, y observamos que las densidades son distintas, guardando entre sí relaciones sencillas, hay que admitir condensaciones atómicas también sencillas; ó*

lo que es lo mismo, duplicar, triplicar, cuadruplicar, etc., el número de átomos contenidos en cada molécula. Y por esta razón propuso designar á estos isómeros con el nombre particular de **polimeros**.

De donde resulta, que los **isómeros propiamente dichos son en realidad los cuerpos que presentando la misma composición é idéntica magnitud molecular tienen propiedades físicas y químicas diferentes.**

En el año 1835 DUMAS y PELIGOT reconocieron al estudiar el alcohol metílico (metanol), descubierto por TAYLOR en 1812, que tenía grandes analogías con el alcohol etílico (etanol). Y al someterlos á la acción de los ácidos encontraron dos cuerpos que tienen exactamente la misma fórmula, y, esto no obstante, las propiedades son muy diferentes.

Estas substancias eran el acetato de metilo y el formiato de etilo, que tienen en efecto la misma magnitud molecular, es decir, el mismo número de átomos ($C_3H_6O_2$), igual naturaleza, é idéntica densidad de vapores, pero sometidos á la ebullición con la potasa, uno produce alcohol etílico (etanol) y ácido fórmico ó metanóico, y el otro alcohol metílico (metanol) y ácido acético ó etanóico. Eran, por lo tanto, dichos cuerpos un nuevo caso de isomería, y BERZELIUS los denominó **metámeros ó isómeros por compensación** diciendo que podían explicarse por la distinta agrupación y magnitud de los radicales positivos y negativos de la molécula de dichos compuestos.

En efecto: entonces se admitía que dichos cuerpos estaban formados de los grupos negativos acetilo y formilo respectivamente, y de los positivos metilo y etilo.

Y la misma explicación se dió á los éteres amilacético y etilvaleriánico, butilpropiónico y amilacético, etc.

A. los éteres salinos se unieron después otros metámeros como por ejemplo los éteres óxidos y los alcoholes. Así vemos, que el óxido de étilo (etano-oxi-etano) y el alcohol butílico (butanol) tienen la misma fórmula $C_4H_{10}O$; y también los anhídridos y los ácidos, como por ejemplo el anhídrido caprónico y el ácido rocelico ($C_{12}H_{22}O_3$).

Pero se demostró después la existencia de un gran número de compuestos, cuyas propiedades no podían explicarse ni

por la *isomería propiamente dicha, ni por la polimería, ni por la metamería.*

Así, por ejemplo, de cada uno de los éteres amilacético y butilpropiónico hay varios isómeros que difieren en sus propiedades físicas y químicas, y no tenían ni representación, ni explicación con las fórmulas constituidas por los antiguos radicales compuestos positivos y negativos.

Los trabajos de FRANKLAND y KOLBE acerca del desdoblamiento de los cianuros de radicales alcohólicos por reacción con la potasa en presencia del agua; los referentes á la descomposición electrolítica de las sales alcalinas de ácidos grasos con desprendimiento de gas carbónico y separación de los alcohoilos; y sobre todo, los estudios posteriores de WANKLIN respecto á la síntesis de los ácidos mediante la unión del grupo CO con un radical orgánico positivo (alcohoilo) y un residuo OM; y por último, los estudios experimentales de KOLBE publicados por los años de 1856 á 1860, haciendo derivar todos los compuestos orgánicos de las combinaciones minerales CO y CO₂, dieron por resultado que los antiguos radicales negativos se considerasen formados por la agrupación de otros más sencillos (C₂H₃O=

CH₃-CO), teniendo la forma $\begin{array}{c} \text{R}+ \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, que con un oxhidrilo resulta,

como se vé, el grupo funcional moderno $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CO.OH} \end{array}$

Y por análogas consideraciones se desdoblaron también los radicales positivos complejos en otros más simples



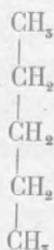
KOLBE no dedujo de su teoría las consecuencias importantísimas que después se han inferido, aunque se sabía ya por entonces que las propiedades de los compuestos podían deducirse de las que poseen los radicales que los forman.

En el último cuarto de este siglo se ha trabajado con plena conciencia y con resultados sorprendentes sobre este punto. El trabajo ha sido colosal y el camino recorrido tortuoso y difícil.

La determinación exacta de los pesos atómicos, el conocimiento cierto de gran número de magnitudes moleculares, y el descubrimiento de la propiedad de los átomos denominada capacidad de saturación ó valencia, son la base de las modernas teorías acerca de la constitución de los cuerpos. Y fundándonos en las leyes de la concatenación atómica, no sólo se han explicado gran número de isomerías, sino que se han producido artificialmente otras previstas por la teoría.

Con arreglo á estos principios se explican actualmente los **isómeros propiamente dichos**: esto es, los diversos estados en que pueden presentarse los cuerpos que tienen la misma composición é idéntica magnitud molecular, pero diferentes propiedades físicas y químicas. Y se hacen dependientes de la diversa colocación del grupo funcional en el núcleo carbonado (1) (**isómeros de posición**); de la distinta magnitud de los radicales unidos con dicho núcleo y que por compensación producen la misma fórmula empírica ó experimental (**isómeros de compensación**); y también de la colocación diferente de los átomos del núcleo (**compuestos normales y anormales**) etcétera.

Si en el pentano, por ejemplo, cuya fórmula es

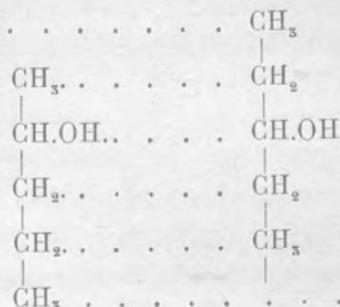


sustituimos un átomo de hidrógeno por un oxidrilo, según que la sustitución se haga en los grupos CH_3 , ó en uno ú otro de los

(1) Se da el nombre de *núcleo*, á ciertos grupos de átomos íntimamente ligados entre sí, que permanecen inalterados á través de la mayor parte de las transformaciones que pueden experimentar las moléculas de los cuerpos á que ellos pertenecen.

Los tres átomos $\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \end{array}$ del propano, que se mantienen unidos á través de todas las reacciones que puede experimentar este hidrocarburo al dar origen al cloruro de propilo, alcohol propílico (propanol), aldehído (propanal) y ácido propiónico (propanoico), constituyen el núcleo.

CH₂, pueden resultar cuerpos diferentes. Efectuando la sustitución antedicha en el grupo CH₂, resultan los cuerpos CH₃-CH.OH-CH₂-CH₂-CH₃ y el CH₃-CH₂-CH.OH-CH₂-CH₃, que tienen la misma fórmula empírica C₅H₁₂O, pero no son idénticos. Si tratamos de superponer las cadenas carbonadas, poniendo uno de los grupos CH.OH del uno, sobre el del otro, tendremos un resto ó residuo CH₃, que no es superponible á CH₃-CH₂, y otro CH₂-CH₂-CH₃, que tampoco lo es á CH₂-CH₃, como representan los esquemas siguientes:



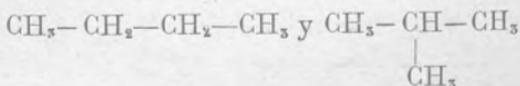
Estos dos cuerpos son *isómeros de posición*.

Si en el propano CH₃-CH₂-CH₃ sustituimos un átomo de hidrógeno por un átomo de cloro, según que la sustitución se haga en el átomo de carbono central, ó en los de los extremos, se obtienen compuestos diferentes, resultando así dos cloruros de propilo, que son isómeros de posición.



Y no sólo se diferencian en sus propiedades físicas, puesto que uno hierve á 46°, y su densidad es 0'915, y el segundo hierve á 37°, y su densidad es 0'874, sino que estas diferencias se continúan en todas las series de compuestos.

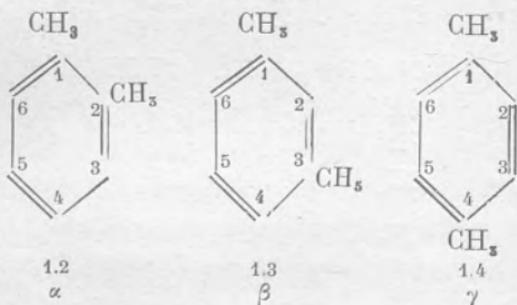
Y si reemplazamos ahora en los dos cloruros antedichos el átomo de cloro por un grupo CH₃, mediante el cloruro de metilo y el sódio, tendremos dos butanos isómeros (normal y anormal)



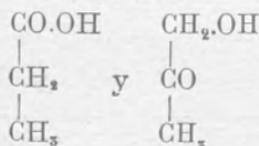
que originan á su vez un gran número de compuestos también isómeros, dependiendo en este caso la isomería de la diferente

colocación de los átomos de carbono del núcleo. Y se designan con el nombre de compuestos **normales**, aquellos en los que cada átomo de carbono del antedicho núcleo está unido á lo más con otros dos átomos, formando todos una *cadena simple*; y **anormales**, á los en que cada átomo de carbono está unido con tres ó más, formando una *cadena ramificada* ó *arborescente*.

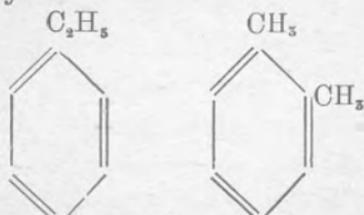
Así se ha explicado también la isomería de los compuestos llamados cíclicos, como por ejemplo las de los tres dimitilbencenos conocidos, 1.2—1.3—1.4, colocando alrededor del núcleo bencénico los dos alcoholilos CH_3 , en distintas posiciones, como representan los esquemas siguientes:



Y por último: los *isómeros de compensación* acíclicos y cíclicos se representan como exponemos á continuación



entre los acíclicos, y



entre los cíclicos.

Los dos primeros cuerpos acíclicos poseen la misma fórmula experimental $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, y los dos segundos, cíclicos, la C_8H_{10} , pero son diferentes por sus propiedades físicas y químicas. Las diversas partes de las moléculas están compensadas para llegar

á la misma fórmula, y además en los dos compuestos acíclicos la función es diferente: uno es un ácido y el otro alcohol y ketona.

Cuanto á los **polímeros**, que resultan de la unión de dos, tres ó n moléculas del compuesto primitivo condensadas en una, se distinguen en la actualidad dos clases: la constituida por los que vuelven con facilidad al tipo primitivo molecular y la de los que no le regeneran.

Como ejemplo de polímeros de la primera clase podemos citar el *paraldehído*, procedente del aldehído ordinario ó etanal, cuya polimerización se verifica con gran facilidad por la acción de ciertos agentes como el cloruro de zinc ó el ácido clorhídrico, bastando la destilación para que vuelva al estado de aldehído ordinario ó molécula simple. Y entre los de la segunda clase está el *benceno*, producido por calefacción al rojo del acetileno.

Dicho polímero no regenera el cuerpo primitivo (acetileno) cualquiera que sea el procedimiento que empleemos.

Y esta diferencia se atribuye, á que en estos últimos *polímeros* la unión de las moléculas se ha efectuado por soldadura de los átomos de carbono, y en los primeros por los átomos de los demás elementos que constituyen la molécula.

Hemos dicho antes que los cuerpos isómeros dan origen á series paralelas de derivados, y que la isomería se mantiene en estos compuestos; pero esto no sucede siempre, porque se operan *transposiciones* ó *emigraciones de átomos*, ya á la temperatura ordinaria, como en la transformación de los compuestos diazóicos en azóicos, ó bien á una temperatura elevada.

Así es como se produce el cloruro de isopropilo calentando á 300° el cloruro de propilo; y por este mismo procedimiento se explica la producción de los isómeros originados por la acción del calor sobre el clorhidrato de dimetilanilina, al transformarse en clorhidrato de metiltoluidina, y por último en el de xilidina.

Y finalmente: en cierta relación con estas emigraciones de átomos, están los compuestos denominados **tantómeros**, á los

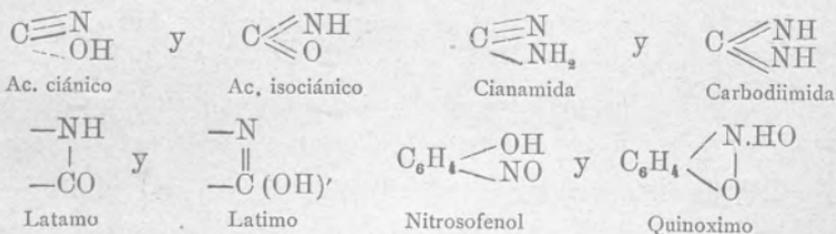
cuales se les puede atribuir dos fórmulas desarrolladas diferentes.

Así, por ejemplo, el ácido cianhídrico se admite hoy que tiene dos fórmulas *tautoméricas*, estables al estado salino, que son las siguientes:



Y se admiten estas dos formas, porque se ha observado que al reaccionar el cianuro potásico y el de plata con el ioduro de metilo, se obtienen dos cianuros muy diferentes. El que se prepara con el cianuro potásico encierra un grupo de *nitrilo* $-\text{C}\equiv\text{N}$, y el obtenido con el de plata posee un grupo de *carbílamina* $-\text{N}=\text{C}$. Luego hay que admitir dos formas del ácido cianhídrico, capaces de originar las dos clases de cianuros alcoholados; y estas dos formas se denominan **tautoméricas**, *indicando la palabra tautomería la posibilidad de que los átomos puedan moverse entre dos posiciones de equilibrio* (LAAR). Y al tránsito de una forma tautomérica á la otra se le ha dado el nombre de **desmotropía**. De donde resulta, que las palabras **desmótropo** y **tautómero** tienen idéntica significación.

Son tautómeros, por ejemplo, además de los nitrilos y carbilaminas antes citados, los siguientes cuerpos:



En todas las sustancias citadas *hay un átomo movible de hidrógeno, que puede oscilar entre dos posiciones diferentes de equilibrio. Y á esta propiedad es á la que domina LAAR tautomería, y otros Químicos desmotropía*. Cuando el hidrógeno se sustituye por otros elementos menos movibles resultan combinaciones isómeras correspondientes á las tautómeras.

Según A BEYER, á toda sustancia pertenece sólo una determinada fórmula de estructura, y de las dos tautoméricas que se

admiten para algunas sustancias, una sola es la estable, mientras que la otra no lo es sino en los derivados, y á esta última la llama *pseudomera*. HANTZZH es de la misma opinión (1).

Pero la isomería no puede explicarse siempre mediante las teorías y fórmulas que hemos consignado. Hay casos en que la agrupación resulta ser la misma, y las propiedades son distintas (*aloisomería*) (2).

En 1873 se demostró la identidad química del ácido paraláctico ó sarcoláctico y el etilidenoláctico ó de fermentación, y, esto no obstante, el primero es activo para la luz polarizada y el segundo inactivo. Se trató de explicar esta nueva *isomería óptica*, llamada actualmente **enantiomórfica**, mediante la posición de los átomos en el espacio (*fórmulas estereoquímicas*), y en 1875 LE BEL y VAN T'HOFF dieron solución al problema con su *hipótesis de la asimetría del carbono*.

Los trabajos de BIOT, DELAFOSSE y PASTEUR han demostrado, que el poder rotatorio de los cristales depende de la disimetría de la forma.

Pero esta explicación no es aplicable á las sustancias líquidas, y los antedichos Químicos han supuesto que la disimetría existe en el agrupamiento de los átomos en las moléculas, y he aquí como han establecido LE BEL y VAN T'HOFF su razonamiento.

La experiencia nos enseña, que no existe más que un solo derivado monosustituido del gas de los pantanos, y esto es debido á que los cuatro átomos de hidrógeno son idénticos, pudiendo, por tanto, representarse por un tetraedro regular, cuyo centro esté ocupado por el carbono, y los vértices por los cuatro átomos del citado hidrógeno.

Esta figura nos da cuenta ó sirve para explicar, no sólo por que el metano no produce más que un sólo derivado monosustituido ó bisustituido, puesto que presenta siempre en estos casos un plano de simetría, sino también la razón de la existencia de dos isómeros *enantiomorfos*, cuando se reemplazan tres átomos de hidrógeno por tres residuos diferentes.

(1) Ber. 20. 2801 y 21. 1754.

(2) La palabra *aloisomería* significa *isomería diferente de la ordinaria*.

En efecto: representando la molécula del formeno por un tetraedro regular, en cuyo centro está el carbono, y los cuatro átomos de hidrógeno mantenidos á distancias iguales, que son las que hay desde dicho centro á los vértices del mismo, en cuya dirección obra la fuerza de afinidad, si sustituimos un átomo de dicho hidrógeno por un radical simple ó compuesto monovalente (R') no habrá más que un derivado posible, cualquiera que sea el vértice sustituido.

Si reemplazamos dos átomos de hidrógeno por dos residuos R y R' , tendremos siempre dos esquemas superponibles, cualesquiera que sean los vértices sustituidos, porque corresponden á la misma arista. Pero si sustituimos en el mismo metano tres átomos de hidrógeno por tres residuos R , R' y R'' diferentes, podremos obtener dos tetraedros que poseen los mismos elementos pero que no son superponibles, siendo uno de ellos la imagen del otro en un espejo: son, como se dice, *enantiomorfos* y no presentan ningún plano de simetría (1).

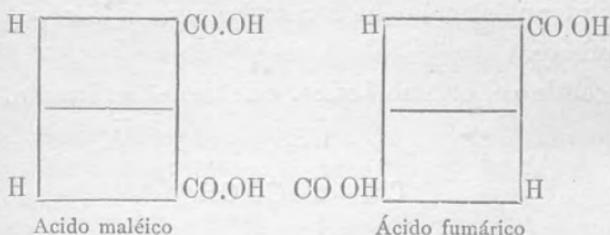
Así, pues, la noción de la isomería que nos ha conducido á admitir la forma tetraédrica para la molécula del metano, nos permite prever la existencia de isómeros muy próximos, imágenes uno del otro en un espejo, y no teniendo planos de simetría, que se denominan **isómeros estereoquímicos, enantiomorfos, activos para la luz.**

En el caso que la molécula contenga dos átomos de carbono cambiando entre sí dos valencias, es decir, una función de carburo etilénico, podemos representar este hecho poniendo en contacto dos aristas de dos tetraedros; y reemplazando dos átomos de hidrógeno del etileno por dos residuos R , se obtienen dos esquemas no superponibles con los grupos de átomos unidos á los mismos de carbono, pero cuya forma en el espacio no es la misma: estos son dos *isómeros estereoquímicos*, que tienen por lo menos un plano de simetría, y por tanto *no son activos para la luz polarizada* denominados **isómeros estereoquímicos**

(1) Se llama plano de simetría de un tetraedro, al que conteniendo una arista divide á otra en dos partes iguales: estos planos pasan, por consiguiente, por el centro de gravedad del átomo de carbono central.

propriamente dichos, no activos para la luz, ó geométricos de Wislicenus.

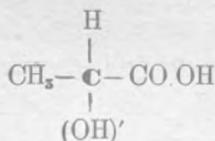
Entre estos cuerpos tenemos los ácidos maléico y fumárico que pueden representarse por los esquemas siguientes, en los que hay sólo, para simplificar las figuras, la proyección, de los planos conteniendo los grupos funcionales y el [hidrógeno.



Podemos también representar las cadenas cíclicas mediante fórmulas estereoquímicas, como por ejemplo las de los ácidos hexahidrotereftálicos, constituidas por la unión de seis tetraedros reunidos entre sí formando un anillo, y adquiriremos la noción de la existencia de ciertos isómeros denominados **cis y cis-trans** que están caracterizados por la diferente posición en el espacio de los grupos funcionales que entran en la molécula. Según que éstos se hallen en los ángulos sólidos situados en el mismo lado del plano de la figura, ó en diferentes lados, así se denominarán *cis* ó *trans*. En los cuerpos citados los dos agrupamientos ácidos están en los mismos átomos de carbono de la cadena; pero en el primero (*cis*), los dos se hallan en los ángulos sólidos del mismo lado del plano; y en el segundo, uno está en el ángulo situado delante de este y el otro detrás. *El isómero cis corresponde, por tanto, al ácido maléico, y el trans al fumárico, razón por la cual se llaman también isómeros maleiformes y fumari-formes.*

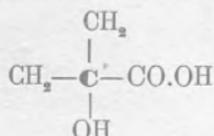
Y por último: se observa que todos los compuestos dotados de poder rotatorio presentan un átomo por lo menos de carbono asimétrico: esto es, con sus cuatro valencias saturadas por cuerpos diferentes..

En efecto: en el cuerpo representado por la fórmula siguiente, que la aceptamos por ser más sencilla que la estereoquímica.



se vé que los radicales unidos con el carbono central son todos diferentes, y por lo tanto que es asimétrico, luego dicho cuerpo (ácido etilidenoláctico) debe ser *activo para la luz polarizada*, y lo es en efecto.

Y en cambio el etilenoláctico, que tiene la fórmula.



sin carbono asimétrico, por ser idénticos dos de los radicales unidos con el átomo central *es inactivo para la luz polarizada*.

Si en un compuesto que tiene un átomo de carbono asimétrico se reemplaza uno de sus radicales por otro igual á los restantes, desaparece la asimetría y también la actividad óptica, convirtiéndose la molécula en idéntica á su isómero. De donde resulta, que guiados por la teoría se puede preparar cuerpos activos ó inactivos para la luz según se desee.

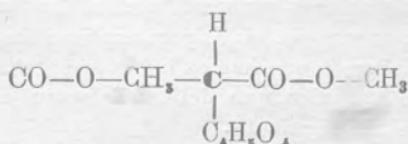
De este modo se explica no sólo la existencia de los *isómeros ópticos dextro y levogiros*, sino también la de los *inactivos por compensación ó racémicos*, formados por la unión de las dos clases de cuerpos antedichos, en cantidades tales que la actividad de uno de ellos esté anulada por la del otro. Y también podemos darnos cuenta *de la existencia de los inactivos y no desdoblables* por la presencia en la molécula orgánica de dos carbonos asimétricos, cuya asimetría de sentido opuesto anula su acción sobre la luz polarizada.

Y por fin: GUYE para explicar por que cambia de signo la acción ejercida sobre la luz polarizada por los cuerpos activos, ha dicho que debe tenerse en cuenta las masas representadas por el peso atómico ó molecular de los radicales que rodean al car-

bono asimétrico, las cuales se las puede considerar actuando como fuerzas paralelas, cuya resultante, según su posición con relación al centro de figura de la molécula, es causa de que el cuerpo sea levógiro ó dextrógiro, y la mayor ó menor intensidad de la acción la atribuye también á la mayor ó menor distancia á que se encuentran los dos centros de gravedad y geométrico de las moléculas, haciéndola depender de la diferente magnitud de los radicales que la forman.

De donde resulta, que si á pesar de las transformaciones moleculares persiste el signo de la desviación, esto es debido á que las nuevas masas que rodean al carbono asimétrico, no han hecho variar la dirección de la resultante con respecto á cierto número de elementos de simetría molecular.

Y para explicar por qué son activos para la luz ciertos cuerpos que tienen en sus moléculas radicales constituidos por grupos iguales más sencillos, situados alrededor del carbono asimétrico, como por ejemplo el siguiente:



dice, que si bien las masas $\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ son iguales ($28+16+15=59$) los grupos atómicos componentes no están colocados á igual distancia del centro de la molécula, y, por lo tanto, no actúan con la misma intensidad, siendo, por consiguiente, *heterodinámicos ó de acción disimétrica*.

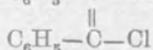
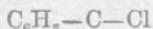
A. BÄYER fundándose también en consideraciones mecánicas, y suponiendo que las direcciones de la atracción pueden inclinarse originando *tensiones interatómicas diferentes*, dice que éstas pueden servir para explicar la diferente estabilidad y distinto calor de combustión de los cuerpos (teoría de las tensiones) (1).

Y dicho lo que antecede, vamos á ampliar todo lo referente á la *isomería geométrica ó en el espacio* con lo dicho por WISLLIGENUS

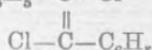
(1) Ber. 18.1278.

en su Conferencia ante el Congreso de Naturalistas alemanes en Wiesbaden el 12 de Noviembre de 1887.

Tratando de explicar dicho Químico por qué al someter al tetracloruro de antraceno á la acción del zinc, para eliminar 2Cl y convertirle en bicloruro, se producen sólo una parte de un cloruro insoluble en alcohol, cristalizado en tablas, y fusible á 143°, y cinco partes de otro cloruro isomérico cristalizado en agujas, soluble en el alcohol, y fusible á 63°, WISLLICENUS dice, que en el antraceno tetraclorado al separarse dos átomos de cloro, el carbono debe quedar unido por dos dinamicidades ó valencias con el otro átomo semejante, pero que de este bicloruro puede haber ó se conciben dos isómeros con las fórmulas siguientes:



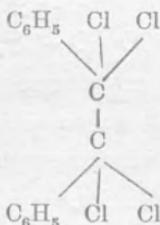
Sólido, cristalizado en tablas, insoluble en alcohol, fusible á 143°



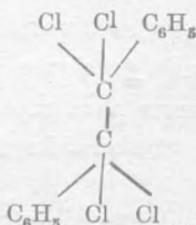
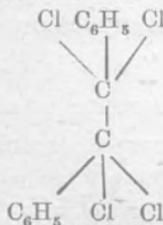
Sólido, cristalizado en agujas, soluble en alcohol, fusible á 63°

Estos dos bicloruros isoméricos no difieren más que por su posición en el espacio. (1) La hipótesis de LE BEL y VANT-TRÉ HOFF que hacen depender gran parte de los estados isoméricos de la posición de los átomos en el espacio, ha presidido á esta hipótesis, pero en este caso no hay carbono asimétrico, y sin embargo hay isómeros, de modo que han entrado nuevas consideraciones que constituyen el fundamento de la hipótesis geométrica de WISLLICENUS que sirve para explicar los isómeros estereoquímicos propiamente dichos, de que hemos hablado antes.

Supone el citado Químico, que del tetracloruro de antraceno, cuya fórmula es, según él, la siguiente.



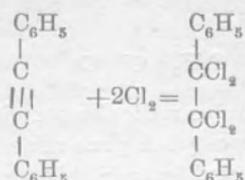
puede haber otros dos isómeros



(1) En la primera fórmula los radicales C_6H_5 están en posiciones *planosimétricas* y en la segunda en posiciones *centrosimétricas*: el primero es el isómero **cis** y el segundo el **trans**.

Se funda, para proponer estas fórmulas, en que no estando los átomos del carbono de núcleo unidos entre sí más que por una valencia, los grupos C_6H_5-Cl pueden girar como sobre un eje independientemente el superior del inferior, y cada uno de ellos puede pasar por las tres posiciones que hemos representado gráficamente; y como siempre obtendríamos las mismas tres agrupaciones, los consignados serían los únicos isómeros posibles.

El primero de dichos tetracloruros parece el resultado de la simple unión del cloro con el antraceno como representa la reacción siguiente:



Vemos que se han roto las triples uniones del carbono, resultando simples ó únicas después de la reacción.

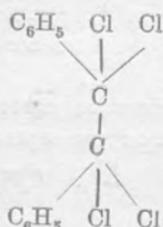
En este cuerpo, según la teoría de LE BEL y VAN T' HOFF como no hay carbono asimétrico, puesto que está unido con $2Cl$ y uno de C_6H_5 y tendría que estarlo con cuatro radicales diferentes, no debía existir más que una sola colocación ó modo de agrupamiento. Pero si se prescinde, dice WISLICENUS, de la hipótesis asimétrica del carbono, y se atiende á la relativa posición de los grupos atómicos ó radicales simples $Cl-Cl-C_6H_5$ de los unos con respecto á los otros, veremos que pueden resultar los tres isómeros antedichos. Y estas consideraciones teóricas han tenido confirmación en la práctica.

La consecuencia general deducida por WISLICENUS, es, que de las diversas posiciones que por la acción del calor pueden aceptar los átomos de una molécula cualquiera, hay siempre una en la que los radicales simples poseen las afinidades más enérgicas unos para otros, y que debe ser aquella que corresponde á las menores distancias de los radicales diferentes que se corresponden en el espacio: es decir, una posición de equilibrio más estable que debe corresponder al desarrollo más considerable de calor.

Cuando las vibraciones caloríficas, dice, no pueden vencer las acciones directrices de las fuerzas químicas, por no ser suficientemente enérgicas, este agrupamiento será el característico y general; pero cuando por el contrario puedan vencer, en parte á lo menos, la tendencia de la afinidad, y orientarse los grupos de átomos en todas las direcciones posibles, resultarán mezclas de los diversos isómeros consignados. Pero como las vibraciones pueden auxiliar también la acción directriz de la afinidad, y ésta nunca cesa de actuar, aunque sea muy intensa la acción calorífica, en tanto que no se descompone el cuerpo, el número de moléculas cuya configuración sea opuesta á la acción de la afinidad, será siempre inferior á un tercio de la masa total por hallarse preponderante esta fuerza en tanto que el cuerpo existe; y por el contrario, el número

de las que presentan la disposición más favorable á la acción de aquella fuerza sobrepasa siempre al tercio de la totalidad de ellas.

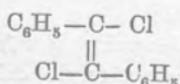
Debe, pues, haber en el antraceno tetracolorado menos moléculas de la configuración siguiente:



que de las restantes, porque los radicales semejantes $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{Cl}-\text{Cl}$ y $\text{Cl}-\text{Cl}$, están muy próximos y son poco afines.

Y en efecto: los hechos confirman la hipótesis, ó mejor dicho, esta hipótesis explica los hechos.

Al eliminar por el zinc dos átomos de cloro del tetracolorado de antraceno, se produce una pequeña cantidad del cloruro que se funde á 143° , cristalizado en tablas é insoluble en el alcohol, y que según la hipótesis debe proceder del antraceno tetracolorado de fórmula contraria á las supuestas acciones directrices de la afinidad. Y la mayor parte del cloruro obtenido es del que se funde á 68° , cristalizado en agujas, y soluble en el alcohol, al cual debe corresponder, según la misma hipótesis, la fórmula siguiente, en que la afinidad es preponderante por estar los radicales diferentes más próximos:



En esta fórmula, como se ve, hay un grupo $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_5$ á un lado del eje \parallel y otro al otro lado.

Este cloruro procede del antraceno tetracolorado de cualquiera de las fórmulas isoméricas gráficas siguientes:



pero más especialmente de la segunda, suprimiendo $\text{Cl}-\text{Cl}$ en el eje. Así los dos átomos de carbono centrales se unen por dobles lazos, y resulta la fórmula propuesta anteriormente para el cloruro más estable.

Y el que se halla en menor proporción puede considerarse procedente del antraceno tetracolorado de la fórmula gráfica siguiente:



suprimiendo también los dos átomos de cloro del eje.

Tal es la hipótesis geométrica de WISLLICENUS admitida actualmente para explicar un gran número de *isómeros estereoquímicos propiamente dichos* (1).

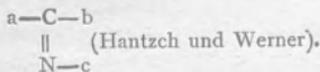
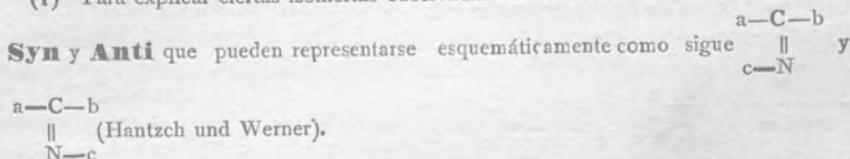
Los compuestos minerales presentan casos de isomería mucho menos numerosos. La mayor parte son estados de diferente condensación molecular, como por ejemplo, los ácidos polimetáfosfóricos y estudiados por FLEITMANN y HENNEBERG, el ácido estánnico y su polímero el metaestánnico (2), los óxidos recocidos, las alúminas solubles de GRAHAN y de CRUM, los distintos óxidos de mercurio, los estannosos, etc.

Pero hay también isómeros propiamente dichos, como los dos ácidos silicododecitungsticos estudiados y descritos por MARGIGNAC, los anhídridos arsenioso y antimonioso en sus diferentes estados, los ioduros de mercurio rojo y amarillo, etc.

La explicación científica para todos estos casos es la misma que para los orgánicos: *son estados diversos de agregación atómica ó de condensación molecular, acompañados de variaciones internas de la energía de los cuerpos que los presentan.*

Transformaciones químicas en general.—Para estudiar el mecanismo de los fenómenos químicos, y deducir las leyes á

(1) Para explicar ciertas isomerías observadas en los *oximos* se admiten las series



(2) Estos dos ácidos debieran denominarse con más propiedad metaestánnico y pentametaestánnico.

que están sometidos, después de conocer la composición de los cuerpos, los medios que podemos emplear para su exámen, su constitución hipotética actual y las constantes de combinación y reacción, es preciso establecer las diferencias entre las diversas formas y clases de reacciones posibles, conocer los fenómenos que acompañan á dichos cambios, la causa interna de las transformaciones que los cuerpos experimentan, y las condiciones externas en que se realizan. Y he aquí el orden que vamos á seguir en esta parte de la Química general.

Ya hemos dicho, que las cuestiones primordiales de la Química tienden hoy á reducirse á problemas de Mecánica, y que todas las transformaciones de los cuerpos se refieren sin excepción á movimientos moleculares y atómicos.

Pero la verdad es, que para resolver mecánicamente los problemas químicos, sería preciso conocer, no sólo las masas que intervienen en los cambios, sino también sus posiciones relativas, sus movimientos, sus acciones recíprocas, y las que ejercen sobre el medio etéreo que las envuelve; y si bien es cierto que algunas de estas cantidades no las ignoramos, la mayor parte, casi todas son completamente desconocidas.

A causa de esta imperfección en nuestros conocimientos actuales, las teorías mecánicas de la Química no han alcanzado, ni alcanzarán en algún tiempo, ese grado de generalidad que dan tanto brillo y certidumbre á las que corresponden á la mecánica astronómica.

Esto no obstante, es preciso reconocer que los progresos realizados en este sentido durante los últimos años han sido verdaderamente notables.

Los fenómenos que son objeto de estudio de la ciencia química pueden reducirse á tres grupos principales: á saber, el de las combinaciones, el de las descomposiciones, y el de las transformaciones alotrópicas é isoméricas (1).

(1) Algunos casos de isomeria, especialmente orgánica, ciertos estados alotrópicos, y hasta algunas combinaciones, pueden considerarse, ora como modificaciones atómicas, ora moleculares; y, por tanto, es difícil afirmar con seguridad si son fenó-

*Cuando dos ó más cuerpos simples ó compuestos se reúnen en ciertas proporciones fijas é invariables para formar otro tercero homogéneo, dotado de propiedades físicas y químicas definidas, distintas de las que poseen los componentes simplemente mezclados, se dice que ha habido **combinación**.*

Si aceptamos la hipótesis atómico-molecular para la explicación del mecanismo de estos fenómenos, las combinaciones se efectúan por modos muy diferentes.

Las moléculas del nuevo cuerpo pueden producirse por *síntesis total y pura*, esto es, por la unión directa de las masas atómicas; por *síntesis parcial*, es decir, por la unión de otras moléculas más sencillas, ó por la agregación de nuevos átomos á una molécula primitiva sirviendo de núcleo; y, por último, mediante la *sustitución* de unos átomos por otros, en cuyo caso no hay sólo combinación, sino también descomposición simultánea.

*Se produce una **descomposición química**, cuando un cuerpo se resuelve en otros diferentes, ya simples, ya compuestos más sencillos dotados de propiedades distintas de las que posee el cuerpo primitivo.*

Este fenómeno, inverso del primero, puede realizarse por la separación total y aislada de cada uno de los átomos del cuerpo que se descompone, ó por separación parcial de las masas químicas elementales, bajo formas diferentes de agrupación ó combinación, ó bien perdiendo sólo el cuerpo primitivo uno ó más átomos que pasan al estado de libertad.

Y por último: la *descomposición es doble*, cuando las moléculas de los cuerpos reaccionantes cambian recíprocamente sus átomos ó radicales de tal modo, que los dos se descomponen, y otros dos nuevos aparecen.

*Las transformaciones químicas llamadas **alotrópicas é isoméricas** resultan, ya mediante los cambios en el número de los áto-*

menos físicos ó químicos. Para esclarecer esta cuestión han emprendido los Químicos modernos trabajos experimentales, tratando de averiguar hasta qué punto modificaciones dinámicas moleculares influyen en las condiciones de equilibrio y movimiento de los átomos, y recíprocamente.

mos que constituyen las moléculas, tanto de los cuerpos simples como de los compuestos, ya por alteración en la posición, enlace y manera de estar agrupados en el interior de las mismas.

Estas son las formas principales á que pueden reducirse las transformaciones químicas consideradas en cierto grado de abstracción.

En la práctica estos diversos modos se producen al mismo tiempo y los fenómenos son, por tanto, más complejos. La síntesis total, y su recíproca la descomposición del mismo género, muy raras veces se presenta á nuestra observación y estudio.

La génesis de un compuesto partiendo de sus elementos, y su descomposición en estos, no debemos en manera alguna identificarla con la síntesis y descomposición atómicas.

La mayoría, *casi todas las moléculas de los elementos ó cuerpos simples están constituidas por varios átomos de la misma especie, unidos por la llamada fuerza de afinidad ó energía química*, y, por tanto, al reaccionar lo hacen como si fuesen cuerpos compuestos.

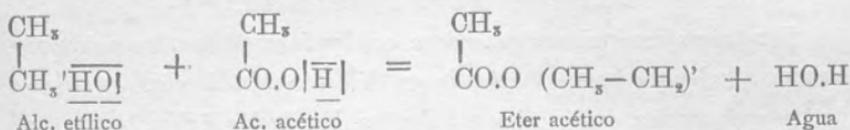
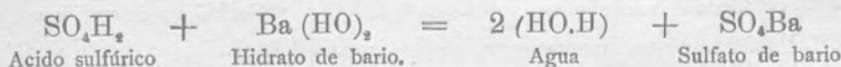
Para que la síntesis fuese pura, sería necesario disociar las moléculas, romper los lazos que unen sus átomos, y sólo entonces hallándose éstos en libertad podría realizarse el caso de síntesis á que nos referimos.

Pero esta disociación atómico-molecular sólo puede efectuarse á temperaturas muy elevadas, ó bajo influencia de ciertas formas de la energía poco estudiadas hasta ahora (1), y de aquí el que sólo algunos elementos como el *mercurio* y el *cádmio*, de los cuales sabemos que en el estado gaseoso sus moléculas son monoatómicas, y, por tanto, que no son susceptibles de ulterior descomposición, pueden originar entre sí nuevas moléculas por síntesis pura.

De modo, en resumen, que como el número de estos cuerpos es muy exíguo y las investigaciones piroquímicas muy escasas, estas formas ó modos de combinación y descomposición no se ofrecen frecuentemente á nuestro estudio.

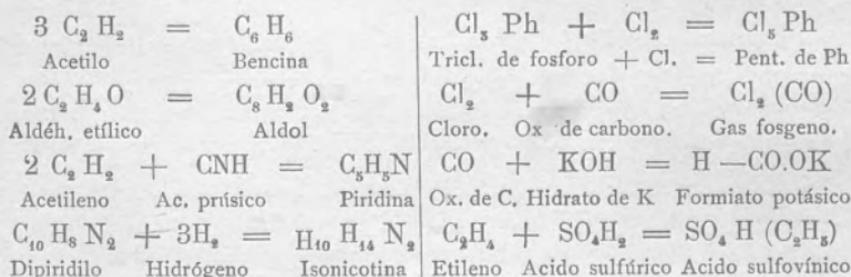
(1) La moderna hipótesis de ARRHENIUS supone en las disoluciones electrolíticas la existencia de *iones* elementales en perfecta libertad, que pueden dar origen á esta clase de reacciones.

Son mucho más frecuentes los fenómenos de *sustitución*, pero el modo más general de transformación química es la denominada *descomposición doble*, como por ejemplo, la realizada entre una molécula de ácido sulfúrico y otra de hidrato de bario, ó entre una de alcohol vínico y otra de ácido acético.

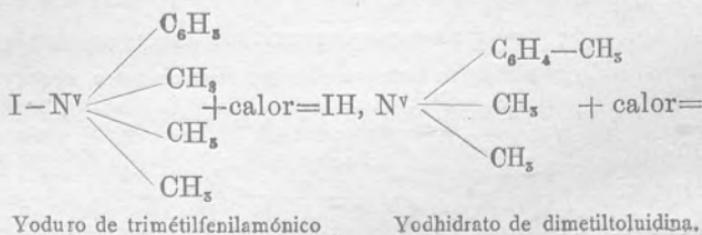


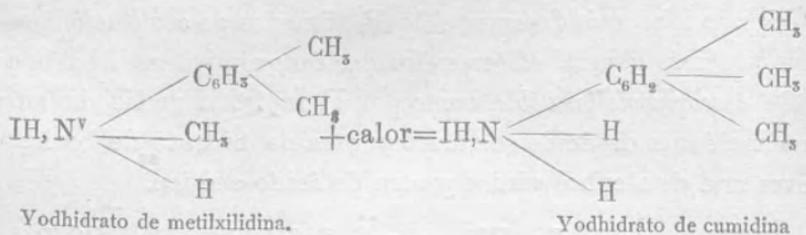
También son comunes las reacciones de *síntesis parcial*, esto es, aquellas que se realizan cuando se unen dos ó más moléculas, iguales ó desiguales para formar otras más complejas.

Como ejemplos de esta clase de transformaciones tenemos las siguientes:



Y por último: como ejemplos notables de casos de *isomeria* pondremos los compuestos que se forman por la unión de los ioduros alcohólicos con las aminas aromáticas, cuyos cuerpos dan origen sucesivamente, por la acción del calor y mediante la transposición de átomos, á los siguientes cuerpos:





Y otro tanto sucede con los derivados *alcoholados de la anilina* y con algunos compuestos *pirídicos* (LANGE)

Las transformaciones químicas, cualquiera que sea su categoría, se han clasificado para su estudio en *directas é indirectas, inmediatas y provocadas, instantáneas y lentas, limitadas é ilimitadas.*

Se llaman combinaciones **directas**, las que se realizan por la acción recíproca de los componentes en estado de libertad, y las que no pueden efectuarse de este modo se denominan **indirectas**.

Las *directas* pueden tener lugar ya sólo en virtud de la energía intrínseca de los cuerpos reaccionantes, en cuyo caso reciben el nombre de **inmediatas**; ó bien necesitan para iniciarse el concurso de una energía extraña (el calor, luz, electricidad, agentes llamados de contacto, etc., etc.) y entonces se denominan **provocadas**.

Tanto las *inmediatas* como las *provocadas* pueden tener lugar en un tiempo muy corto—el necesario nada más para que las moléculas de los cuerpos reaccionantes se pongan en contacto—en cuyo caso se llaman **instantáneas**, ó bien después de un tiempo más largo, durante el cual se cumplen los cambios de fuerza viva y otros trabajos inherentes á las transformaciones químicas, y en este caso se dice que son **lentas**.

Y por último: tanto las combinaciones antedichas, como sus correlativas las descomposiciones pueden ser *parciales ó limitadas é ilimitadas*.

Quando por la acción de cualquiera de las formas de la energía se llega á producir una cierta reacción, que no se completa por muy largo que sea el tiempo que los elementos ó cuerpos reaccionantes se hallan en presencia, sucediendo por el contrario que una porción de estos permanece al estado libre, aun cuando estén en las proporciones convenientes para la formación del compuesto, en este caso se dice que la reacción es **parcial ó limitada**.

Y se llaman **ilimitadas**, cuando las transformaciones se continúan y *realizan totalmente*, en tanto que hay cuerpos en presencia sometidos á la misma acción modificante principal.

Por razón de los cambios de temperatura que tienen lugar durante las transformaciones químicas, se han clasificado también en **exotérmicas** y **endotérmicas**, ó de *entonación térmica positiva y negativa según que haya desprendimiento ó absorción de calor* (1). Entre las primeras están las *reacciones directas* (inmediatas y provocadas), y entre las segundas las que son generalmente *indirectas*. Y decimos *generalmente*, porque no todas las *endotérmicas* son *indirectas*. El acetileno, el sulfuro de carbono y el ácido iodhídrico, por ejemplo, se producen directamente y son endotérmicas.

Como ejemplos de las diferentes clases de reacciones citadas pondremos los siguientes:

Los cuerpos gaseosos ácido clorhídrico y amoníaco, mezclados á la temperatura y presión ordinarias en volúmenes iguales, se combinan totalmente con gran desprendimiento de calor, y formación de cloruro amónico. Esta transformación es *directa, inmediata é instantánea: directa*, porque tiene lugar con los compuestos en estado libre; *inmediata*, porque se efectúa sin el concurso de ninguna energía extraña á las propias del sistema; *instantánea*, porque se realiza en un tiempo muy corto.

(1) Toda acción química va acompañada de un cambio de energía: esto es, de desarrollo ó absorción de calor, electricidad, etc.

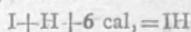
Las ecuaciones químicas ordinarias indican sólo la naturaleza y los pesos de las substancias que reaccionan y de los que se forman. Pero cuando, por ejemplo, 2 gramos de hidrógeno y 15,88 de oxígeno se combinan para dar 17,88 de agua, no sólo se verifica un proceso químico material, sino también otro dinámico: se produce un enérgico desprendimiento de calor correspondiente á 68 calorías. Por tanto, la igualdad ó ecuación química completa, que comprende las relaciones ponderales y energéticas de la transformación del hidrógeno y el oxígeno en agua, será la siguiente:



De igual modo, cuando un gramo de hidrógeno se une con 35,45 de cloro para dar 36,45 gramos de ácido clorhídrico, se desarrollan 22 calorías.



Y por fin: cuando un gramo de hidrógeno se une con 126,85 de iodo para producir 127,85 de ácido iodhídrico, absorbiendo 6 calorías, la ecuación será



El hidrógeno y el oxígeno mezclados en las relaciones que convienen á la formación del agua (dos volúmenes del primero y uno del segundo) se unen *directamente y en totalidad* con desarrollo de calor muy considerable, pero á la temperatura ordinaria, cualquiera que sea la duración del contacto, esta unión no se realiza porque es preciso el auxilio de un cierto *trabajo preliminar*, como, por ejemplo, la calefacción de la masa de los dos gases hasta el rojo naciente, el contacto de un punto de la mezcla con un cuerpo en ignición, la acción de una chispa eléctrica ó bien la presencia de un cuerpo poroso, que condensando los gases eleva la temperatura: esta reacción es *directa, provocada, instantánea y total*.

El nitrógeno y el hidrógeno pueden unirse directamente formando amoniaco con desarrollo apreciable de calor, pero estos elementos no se combinan en frío, ni por simple calefacción. La chispa eléctrica, y mejor el eflúvio, provocan su unión íntima, si bien con la notable particularidad de que aun estando los dos gases mezclados en las proporciones convenientes para formar amoniaco, sólo una parte de los elementos libres entran en combinación, no siendo jamás la cantidad del cuerpo

Para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno es necesario suministrarla de nuevo la energía que ha desarrollado al formarse, y que los elementos contienen en forma de *tensión química*. Y por el contrario, el ácido iodhídrico desarrolla calor al descomponerse, y es precisamente el que equivale á la energía de que tuvo necesidad el iodo para combinarse.

Los símbolos termoquímicos de una reacción se obtienen restando los calores de formación de los compuestos que reaccionan de los que corresponden á los que resultan del cambio, si todos son exotérmicos. Y reciprocamente, determinando por la experiencia, mediante los procedimientos calorimétricos, el calor desarrollado en una reacción, podemos calcular el calor de formación de uno cualquiera de los cuerpos que actúan, ó de los que se forman.



resultante mayor que algunas centésimas de la mezcla primitiva.

Esta reacción es *directa*, porque se realiza con sus elementos libres; *provocada*, porque es preciso el concurso especial de la chispa ó mejor del efúvio eléctrico; y *parcial ó limitada*, porque sólo una parte de los componentes reacciona, permaneciendo otra en estado de libertad.

Si se calienta una mezcla de iodo é hidrógeno á la temperatura de 260 á 270 grados, empleando un globo de vidrio cerrado á la lámpara y poco fusible, estos dos cuerpos se unen *parcialmente* llegando á un cierto límite—dependiente de las circunstancias en que se opera y de la cantidad de los cuerpos en presencia— para formar gas iodhídrico. Esta reacción es *directa, limitada*, y además presenta la particularidad de ser muy *lenta*: la lentitud es tal, que no se llega al límite sino después de un gran número de meses.

Cuando se calienta durante algunos instantes á 260° una mezcla de iodo é hidrógeno, no se puede comprobar ninguna acción sensible entre los dos cuerpos; pero continuando la acción térmica, al cabo de un mes casi una tercera parte de la masa habrá pasado al estado de ácido iodhídrico (1).

Estas reacciones parciales ó limitadas las presentan los cuerpos más diversos de la Química mineral y orgánica. Para confirmarlo vamos á citar algunos ejemplos actualmente clásicos.

La producción del ozono por electrización del oxígeno es una reacción limitada, puesto que la cantidad no aumenta después de cierto tiempo de acción eléctrica.—La eterificación directa de un alcohol cualquiera por un ácido es también una reacción parcial.—La disociación estudiada por H. SAINTE CLAIRE DEVILLE hace parte de esta misma clase de reacciones.—Las transformaciones alotrópicas de la mayoría, casi todos los cuerpos simples, y las isoméricas de los compuestos, son frecuente-

(1) Léanse *Equilibres chimiques entre l'Hydrogene et l'Iode gazeux par MR. GEORGES LEMOINE*.—Ann. de Chim. et de Phys.—Octubre—1877, t. XII, p. 211.—París.

mente reacciones parciales.—Las modificaciones que experimentan los carburos de hidrógeno en diferentes circunstancias, ya actuando unos sobre otros, ya transformándose por la acción del calor ó de la electricidad, proporcionan numerosos ejemplos de esta clase de fenómenos.

Y en este mismo grupo están incluidas las descomposiciones de las sales anhidras en ácido y base; las que presentan las sales ácidas en sal neutra y ácido libre; y las que nos ofrecen los hidratos de los ácidos, las bases y las sales, cuando se separa el agua.

Y por último: todas las reacciones que corresponden á las sales solubles disueltas, actuando unas sobre otras, corresponden generalmente á esta misma categoría.

En todos estos fenómenos *el límite resulta de un equilibrio entre dos reacciones inversas*, definido por la condición indispensable siguiente: *que la porción del compuesto regenerada en cada instante ha de ser igual á la cantidad destruida en el mismo tiempo.*

Esta consideración ó principio general de las reacciones limitadas, indicado primero por PFAUNDLER en 1867 (1), explica con gran claridad las leyes de estos fenómenos.—Una de las pruebas de que *el límite se alcanza por la acción de dos reacciones inversas*, es, que si se suprime por un medio adecuado una de ellas, la reacción es *ilimitada*.—Calentemos fósforo rojo en un espacio cerrado y su transformación será incompleta, puesto que no se produce más que hasta una cierta *tensión límite* del fósforo ordinario.—Pero si ponemos en presencia un tubo conteniendo cobre, este metal absorberá los vapores del fósforo ordinario á medida que se producen, y entonces la *transformación del fósforo rojo en dicho cuerpo será ilimitada*.

Y otro tanto sucede con la eterificación, operando en presencia de cierta cantidad de barita: en este caso el agua que se origina en la reacción del alcohol y el ácido será absorbida á medida que se forma, y la eterificación se hará totalmente.

(1) Pogg. Ann. t. CXXXI, p. 55.—1867.

La condición también indispensable para que el equilibrio se produzca, es, que los productos de las reacciones permanezcan en presencia, operando en un espacio limitado. Si calentamos, por ejemplo, el carbonato cálcico en un crisol destapado, y sin precauciones de ningún género, los productos gaseosos se difundirán por la atmósfera y no quedará más que la cal. La reacción en este caso será *ilimitada*, y podremos aumentar la rapidez de la descomposición mediante una corriente de un gas que elimine el anhídrido carbónico á medida que se desprende.

Esta observación ya había sido hecha por GAY-LUSSAC y REGNAULT, aunque bajo otra forma. Estos Químicos decían, que la descomposición de los cuerpos formados por elementos gaseosos se realiza con más facilidad cuando la atmósfera ambiente está compuesta de gases diferentes de los producidos en la reacción (1). Estas ideas son en el fondo las mismas que BERTHOLLET expuso á principios de este siglo en su célebre *Memoria* acerca de la *Afinidad* (2).

«Cuando vertemos, decía, ácido sulfúrico en una disolución de nitrato de barita, hay en el primer momento distribución de la base entre los dos ácidos; pero como una de las sales formadas es insoluble y se elimina del campo de la reacción, el equilibrio se altera y la descomposición del nitrato acaba por ser completa».

Otro tanto sucede cuando se calienta el carbonato cálcico en vaso cerrado, de manera que los productos *permanezcan en presencia*: en este caso se produce el equilibrio. Pero si dejamos escapar fuera del campo de acción el gas carbónico, el equilibrio se rompe y la descomposición se hace ilimitada, es decir, acaba por ser completa.

Pero antes de hacer el estudio de los principios que regulan el ejercicio de la *Afinidad* entre los diversos cuerpos puestos en presencia, cuando dan origen á esta clase de *equilibrios*, conviene hacer una distinción esencial.

(1) REGNAULT.—Curso elemental de Química, t. II. Art. *Cal*.

(2) Recherches sur les lois de l'affinité par le citoyen C.-L. BERTHOLLET,—Prairal.—An IX.—París.—(Memorias del Instituto de Francia).

Los sistemas pueden ser *homogéneos* y *heterogéneos*. En los primeros permanecen en contacto y mezcla íntima los productos de la transformación y los cuerpos primitivos, ya en el estado *gaseoso*, ya en el *líquido*, durante todo el tiempo que se prolonga la experiencia. Y en los segundos se hallan total ó parcialmente separados los cuerpos reaccionantes y los productos del cambio, pudiendo ser líquidos no mixcibles, sólidos y líquidos ó gases de una parte, y sólidos ó líquidos de otra.

BERTHELOT admite además para el estudio de los *equilibrios químicos*, otros dos grupos que denomina *simples* y *complejos*. Llama *equilibrios simples* (homogéneos y heterogéneos) á los en que á un sistema simple de componentes se opone otro también sencillo de productos, como sucede, por ejemplo, en la eterificación, en las transformaciones poliméricas del cianógeno ó del fósforo, ó en las descomposiciones binarias. Y cuando los productos sufren nuevas reacciones, respecto de las cuales puede hacerse las mismas consideraciones que de la primitiva, entonces son *complejos*, como en la formación de los carburos pirogenados (1).

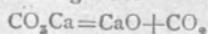
En todas estas reacciones se producen cambios profundos en las propiedades de los cuerpos que intervienen en ellas, correspondiendo á grandes trabajos internos que no han podido determinarse en detalle hasta el presente, pero que se nos manifiestan al exterior por los fenómenos caloríficos, luminosos y eléctricos que se producen simultáneamente, cuyos agentes son también capaces de modificar y dirigir las transformaciones químicas. Y esta reciprocidad depende, de que todos los fenómenos materiales en la naturaleza no son otra cosa, á lo menos en

(1) Cuando las reacciones son limitadas, como por ejemplo la que se realiza cuando se calienta el carbonato cálcico en vasija cerrada, para representarlas mediante las denominadas *ecuaciones químicas*, se sustituye el signo de igualdad = por el de reversibilidad \rightleftharpoons

Así decimos



Y cuando no es reversible, por haberse efectuado la calcinación del carbonato en vasija abierta, la ecuación será la siguiente



apariencia, que formas y géneros diferentes de movimientos visibles é invisibles (moleculares y atómicos).

La Física aceptando dicha hipótesis ha reducido á un solo grupo los fenómenos atribuidos antes á la gravedad, los acústicos, los caloríficos, los luminosos, los eléctricos, los magnéticos, etcétera: todos se consideran como *fenómenos mecánicos*.

HUYGHENS, YUNG y FRESNEL han establecido la teoría de la luz comprobada brillantemente por HAMILTON y LLOID; BENJAMIN THOMPSON, HUMPHRY DAVY, ROBERTO MAYER, JOULE, CLAUSSIUS y otros ilustres físicos, la del calor; GUILLERMO HERSCHEL, MELLONI, KNOBLAUCH, STOKES, RITTER, JUAN TINDALL, han reconocido que el conjunto de las radiaciones caloríficas y luminosas emitidas por los cuerpos, se distinguen por refrangibilidades crecientes, no por cambios de naturaleza y de esencia, siendo por tanto, los diversos calores radiantes, las luces de colores diferentes, los rayos llamados actínicos, notas distintas de una serie de gamas que no difieren por otra cosa que por la duración de las vibraciones.

Los sabios continuadores de los trabajos de AMPERE, POISSON, FOURIER, OHM, GAUS, HELMHOLTZ, CLERK MAXWELL han cambiado la faz de la Electrología. Se afirma actualmente que los fenómenos electromagnéticos y los ópticos obedecen á las leyes idénticas, siendo no más que manifestaciones del mismo medio material en movimiento. Así que los problemas de la Fotología pueden resolverse con las ecuaciones del *Electromagnetismo*. La velocidad de la luz se ha podido determinar no sólo por procedimientos ópticos, sino también por mediciones eléctricas. Y después de las experiencias de HERTZ en Alemania (1), de LODGE en Inglaterra, y de los trabajos de BIRKELAND, comunicados por primera vez en 1.º de Julio de 1892 al Congreso de Físicos en Kopenhague, se considera identificadas las ondulaciones eléctricas y luminosas.

(1) Para la descripción detallada de estas notables experiencias véanse los Ann. de Wiedemann t XXXI, XXXIV y XXXVI; y un extracto en la Revue Scientifique de 11 de Mayo de 1889. — París.

En Química, aunque no se han podido explicar hasta el presente de una manera satisfactoria las transformaciones de los cuerpos mediante la hipótesis cinética, es sin duda cierto que correlacionando las variaciones térmicas producidas durante las reacciones con los trabajos físicos y químicos realizados al mismo tiempo, se ha llegado á conclusiones importantes como veremos luego.

La condición indispensable, aunque no suficiente, para que los cuerpos reaccionen entre sí, es que las moléculas se pongan en contacto inmediato. Así se observa, que los cuerpos sólidos disueltos, los líquidos y los gases, son los que se transforman con más facilidad por la acción de otros en presencia. Las observaciones de este género condujeron á los antiguos Químicos al establecimiento de este axioma: *corpora non agunt nisi soluta*.

Pero dicha condición decimos que no es suficiente, porque muchos líquidos y gases pueden estar mezclados, cualquiera que sea la duración del contacto, sin que se verifique entre ellos reacción química alguna. Esta no se realiza más que entre ciertos límites de temperatura. Así, por ejemplo, los gases hidrógeno y oxígeno es preciso calentarlos á 500° próximamente para que se unan; y aunque no en todos los casos es necesaria una elevación tan considerable de temperatura, siempre se requiere un cierto *trabajo preliminar* para destruir ciertos lazos que á veces existen en los sistemas de cuerpos en presencia, y para vencer los obstáculos exteriores que se oponen á las transformaciones.

Después de los trabajos de PICTET acerca de la influencia del calor en las reacciones químicas, se admite que todas estas tienen un *periodo de energía negativa* (trabajo preliminar de BERTHELOT), en el que es necesario comunicar energía al sistema de cuerpos reaccionantes: es decir, *que no existen reacciones en las que no intervenga una energía extraña*, puesto que las realizadas á la temperatura normal de 0°, corresponden ya en realidad á los 273° de la escala absoluta, y se observa que á 130° bajo cero los cuerpos más activos dejan de reaccionar.

Y ha llegado el momento de estudiar la *causa interna* de las transformaciones químicas que los cuerpos experimentan, denominada *afinidad*, que es el gran problema de cuya resolución depende, sin ningún género de duda, el esclarecimiento de todos los restantes de la Química.

X.

Afinidad (1).—A)—**Antiguas teorías acerca de la causa interna de las transformaciones químicas de los cuerpos.**

—Acompañan á las transformaciones químicas fenómenos tan particulares y sorprendentes, que no debe extrañarnos la gran atención con que siempre se han mirado por los hombres dedicados á los estudios experimentales, ni tampoco que se haya pensado en referirlas á una causa especial de producción, obediendo á una necesidad lógica, ineludible, de nuestro espíritu.

Durante un largo periodo histórico se han atribuido estos fenómenos, como todos los llamados físicos, á la intervención directa de ciertos poderes misteriosos de orden sobrenatural.

Los filósofos indios, los sacerdotes sánicos de la secta de Tao, purificadores del Tan, los mazdeístas de Persia, los magos de Caldea, los kabbalistas adoradores del Ensóph, y los adeptos del *arte por excelencia* del templo de Ménfis, atribuían todos los fenómenos á los dioses; así que realizaban siempre al comenzar sus experiencias, ciertas prácticas supersticiosas para conciliar con sus deseos la voluntad de los seres superiores que gobernaban el mundo.

(1) Este capítulo que transcribimos íntegro de nuestro obra titulada **Los Grandes problemas de la Química Contemporánea y de la Filosofía Natural** ha sido traducido al alemán y al húngaro por el eminente Químico CARLOS DE THAN, Rector de la Universidad de Budapest, habiéndose publicado la traducción húngara (**A Chemiai Affinitásról.**)—Budapets,—1894) por el *Diario de la Sociedad de Ciencias Naturales y Matemáticas de Hungría*. Y la traducción alemana por la casa Friedländer und Sohn de Berlin (**Über Chemische Affinität.**)—R. Friedländer und Sohn.—1893).

Mediante el amor místico creían alcanzar un alto poder taumatúrgico, y jamás los sacerdotes egipcios efectuaban en sus laboratorios operación alguna, sin recitar antes el himno dedicado al *Señor de las Divinas palabras*, al *Señor de los Escritos sagrados*, á *Hermes Trismegisto* (Thoth), supuesto inventor de las ciencias y las artes en el país de los Faraones.

La ley natural rigiendo los fenómenos de orden físico era una noción demasiado sencilla para los hombres científicos de aquellos tiempos.

La Química (Chémia ó Chímia) era entonces *arte sagrado*, reservado sólo á los reyes y los sacerdotes.

Hacia el siglo XI la *scientia chimie* (1), denominada también alquimia (Al-Kimiyá) por los escritores árabes (2) se separó, caracterizada principalmente como arte metalúrgico, de la magia y la materia médica de entonces; pero el progreso ha sido muy lento en este periodo de transición, porque las experiencias maravillosas han durado hasta mediados de la última centuria.

A fines del siglo pasado, los conocimientos empíricos de los primitivos pueblos orientales, las artes *psammúrgicas* de los egipcios, las operaciones misteriosas de los fabricantes del *fermento* (3), del *Iksir* ó *Kimiyá* (4), del *Sol* (oro) y la *Luna* (plata), las lucubraciones de los *quemiatras* de la famosa escuela de PARACELSO, el *ars spagírica* de los tiempos de STAHL y los procedimientos utilitarios de la metalurgia en los últimos tiempos, se transformaron súbitamente con WENZEL, RICHTER, LAVOISIER y DALTON en la *ciencia química*. Y desde entonces datan los trabajos científicos más importantes acerca de la afinidad.

El célebre enciclopedista del siglo XIII ALBERTO DE BOLLSTÆDT, llamado en su tiempo ALBERTO EL MAGNO, fué el primero que designó con el nombre de **afinidad** á la *causa que une y*

(1) JULIO MATERNO FIRMICO que escribió en la primera mitad del siglo IV la famosa obra de Astrología conocida con el nombre de *Mathesis*, menciona con frecuencia la Química denominándola *scientia chimie*.—C. Schorlemmer.—*Origine et développement de la Chimie organique, trad. de l'anglais par A. Claparède*.

(2) Después de la conquista del Egipto por los árabes en el año 640 empezó á usarse la palabra alquimia (Al-Kimiyá) para designar la ciencia de las transmutaciones.—C. Schorlemmer, loc. cit. p. 5.

(3) De his quatuor spiritibus (mercurius, sulphur, auripigmentum vel arsenicum) fit tinctura, que dicitur Al Iksir Arabicé, fermentum Latiné—ALBERTO MAGNO.—*Libellus Alchimie*, pág. 5.

(4) Al-Iksir ó Al Kímíyá significa segun el diccionario árabe titulado Kâmus, *todo medio que se aplica á un metal para transportarle á la esfera del Sol y de la Luna*. Se da también el nombre de Al-Kimiyá por los escritores árabes á la ciencia de la transmutación.—C. Schorlemmer. Loc. cit.

mantiene unidas dos ó más substancias. El azufre, dice, *quema y ennegrece la plata y los demás metales, cuando se estiende inflamado sobre ellos, por razón de su afinidad* (1).

Pero es de advertir, que se suponía entonces que estos cuerpos estaban constituidos, en parte á lo menos, por el azufre, lo cual prueba que el concepto de la *afinidad*, inexplicado por el sábio OBISPO DE RATISBONA, es el mismo que expone BARCHUSEN en su *Pyrosophia* algunos siglos después.

La afinidad era para este alquimista el lazo común de parentesco en virtud del cual los elementos se buscan (sic) y se unen.

Se admitía por entonces, que la semejanza de propiedades de los componentes era una de las circunstancias más favorables para la combinación (2).

El célebre químico J. JOAQUIN BECHER, natural de Spira y autor de la famosa *Physica subterranea*, sostenía también que los cuerpos semejantes se unen entre sí con más voluntad (*sic*), y su discípulo J. ERNERTO STHAL sustentó durante algún tiempo las mismas ideas.

El sabio sueco BERGMANN, maestro de SCHEELE, ha sido en realidad el primero que puso en duda que la analogía entre dos ó más cuerpos favoreciese su combinación (3), á consecuencia de haber observado que las sales muestran menos afinidad para un exceso de base ó de ácido, que la base libre tiene para el ácido libre; á pesar, dice, de que en el primer caso hay seguridad experimental de haber puesto en presencia dos cuerpos teniendo un principio común.

Y por fin: el célebre médico HERMANM BÖERHAAVE, profesor de la Universidad de Leiden, en la que florecieron los sábios

(1) «Sulphur autem exurit argentum quando spargitur super argentum liquefactum: et denigratio argenti ostendit, quod dauritur per sulphur, sicut diximus superius: *sulphur enim propter affinitatem naturæ metalla adurit*; et non magnam adustionem infer rebus aliis, sicut lignis et lapidibus, etiamsi spargatur inflammatum. super ea. *De Mineralibus*, Trac. I. Cap. V.—(*De Natura et complexione argenti*).

(2) Parvis parua facilius commiscetur magis.—ALB. MAGNO. *De generatione et corruptione*, Trac. I. Cap. X.

(3) BERGMANN.—*De primordiis Chemicæ*.—Upsala.—1779.

JUSTO LIPSIO, ESCALÍGERO, LAUMASSE, GROCIO y tantos otros, después de haber efectuado numerosas experiencias, *estableció definitivamente el principio siguiente:*

“*La afinidad es tanto más intensa cuanto más desemejantes son los cuerpos que se combinan,*” (1).

Este es, por tanto, el momento histórico en que se produjo una evolución importante en las ideas relativas á la *afinidad química*.

Tratando de explicar este sabio la disolución del oro en el agua regia, decía: ¿no veis con claridad que entre cada partícula del oro y cada otra del agua regia actúa una fuerza en virtud de la cual se buscan, se unen y retienen? ¿No es preciso que admitamos alguna causa para que las partículas del *menstruo* (agua regia) se separen unas de otras, y vayan á buscar las del oro, prefiriendo esta unión á quedar cada uno en su estado primitivo?

Desde luego se nota, que BÖERHAAVE poseía ideas mucho más claras respecto al papel funcional de la *afinidad*, que sus antecesores; pero resalta el aspecto *antropomórfico* de que todavía se hallaban revestidas.

En las transcritas palabras de BÖERHAAVE se nos muestra la *afinidad* como un ser dotado, por modo indecible, de razón, de voluntad, con preferencias y hasta sentimientos, que nos hacen recordar aquella voluntad personal admitida por los pueblos en estado rudimentario de civilización, como causa de las imponentes manifestaciones de la naturaleza.

Y por otra parte creemos, que este concepto de la *afinidad* —que ha persistido un lapso de tiempo tan considerable— estaba informado por las ideas filosóficas entonces reinantes,

El hilozoísmo resucitado por JORDAN BRUNO (2), JULIO CÉSAR VANNINI (3) y otros filósofos y naturalistas; las doctrinas de BERNARDO TELLESIO (4) y de su discípulo TOMÁS CAMPANELLA (5) que murió en París en 1639; las ideas propagadas por el médico alemán SENNERF, y, sobre todo, el dinamismo psíquico propuesto por el gran filósofo LEIBNITZ (6) para la explicación de los fenómenos naturales, influyeron, como no podía menos, sobre las más remotas y más amplias esferas del saber.

(1) *Elementa Chæmiæ*.—Leiden.—1738

(2) Este filósofo decía: “En todas las cosas hay un *espíritu*: ningún cuerpo, por pequeño que sea, deja de contener una *partícula de la divina substancia que le anime*.—*Della causa principio ed uno*.—1584.

(3) Véanse *Œuvres philosophiques, traduits par Rousselot*.—1842.

(4) Este filósofo, fundador de la *Academia Telesiana*, se declaró partidario del hilozoísmo en su obra *Natura juxta propria principia*.

(5) Véase “*De sensu rerum et magia*”.—Franf.—1620.

(6) Véase pag. 67, *Siste ma psíquico de Leibnitz*.

Así que no debe causar extrañeza, que BÖERHAAVE refiriéndose á la unión de dos cuerpos, se expresase del siguiente modo:

«La combinación química es una especie de boda: cuando el ácido nítrico disuelve el hierro, mas bien se efectúa una unión íntima que una desagregación violenta: este fenómeno proviene más que del odio del amor (magis ex amore quam ex odio). — Las manifestaciones físicas de todo género que acompañan á la combinación, tales como la efervescencia, el calor, la luz, el ruido, etc., son comparables, dice, á las fiestas que se celebran y á la alegría que reina durante los casamientos.»

Casi al mismo tiempo que BÖERHAAVE difundía en Leiden sus ideas respecto á la llamada *afinidad*, ESTEBAN FRANCISCO GEOFFROY publicaba en París el primer trabajo cuantitativo acerca de la misma fuerza, bajo el título *«Tablas de las diferentes relaciones observadas en Química entre las diversas substancias»*.

Estas tablas de GEOFFROY sirvieron de modelo á otras muchas más extensas y perfeccionadas, tales como las de GROSSE, LIMBURGO, DEMARCHY, GEHELERT, WENZEL, BERGMAN, etc.; pero todas se hicieron suponiendo que la tendencia á la combinación era *una fuerza absoluta é invariable, independiente de las condiciones físicas en que pudieran encontrarse los cuerpos reaccionantes* (1). No representaban otra cosa más, que la descomposición de las sales de un mismo ácido por las diferentes bases, é inversamente; y como se referían siempre á experiencias realizadas en especiales é indeterminadas circunstancias físicas, esta indeterminación entrañaba causas de error muy graves, resultando inaplicables en la mayoría de los casos.

STAHL fué el primero que hizo notar la influencia de la temperatura en las transformaciones químicas, habiendo observado que hasta podían invertirse los fenómenos por esta causa.

Tan importante observación fué el primer paso hácia el reconocimiento de la gran influencia que las circunstancias físicas tienen en el ejercicio de la *afinidad química*.

Este sabio se expresaba del modo siguiente:

(1) Para BERGMANN, y para todos los Químicos de su tiempo, siempre que dos substancias susceptibles de entrar en combinación con otra tercera se hallaban en presencia de esta última, *el resultado era constantemente la combinación total é inmediata de aquellas que tienen entre sí mayor afinidad.*

Cuando se añade mercurio dulce sublimado á una solución de plata en agua fuerte, este último metal se precipita bajo forma de luna córnea (cloruro de plata), mientras que el agua fuerte se apodera del mercurio.—Si, al contrario, yo tomo mercurio vivo y después de mezclarle con luna córnea lo someto todo á la acción del calor, se reproduce el mercurio dulce sublimado.

Así resulta, que en la primera operación la plata priva al mercurio dulce de su ácido; y en la segunda es el mercurio el que obliga á la plata á restituir el ácido que antes había sustraído.

Muchas observaciones de esta naturaleza se hicieron después, y BAUMÉ en 1773 distinguía ya las reacciones de afinidad por vía húmeda y por vía seca, apareciendo dos años más tarde las famosas cincuenta y nueve tablas de BERGMANN que, como sabemos, eran dobles para cada cuerpo: una para la vía seca, y otra para la vía húmeda. Pero á pesar de estos sucesivos perfeccionamientos resultaban poco útiles en la práctica, á causa de los grandes errores numéricos de los resultados analíticos que servían para fijar la afinidad llamada *electiva* por BERGMANN, y también porque el principio que le servía de base para su interpretación era completamente erróneo (1).

Se sabe que en Francia durante el periodo revolucionario de fin del siglo último, se instaló una fábrica para preparar industrialmente barieta, y obtener después con ella la sosa, precipitando una solución de sal marina. — Esta reacción imposible, podía realizarse, según las tablas de BERGMANN, teniendo en cuenta el lugar que la primera base ocupaba en la columna correspondiente al ácido muriático (2).

Empero es preciso reconocer, que estos estudios señalan el momento histórico en que aplicada á la afinidad la idea fecunda del más y del menos, pasó de la categoría de cualidad á la de cantidad.

(1) Las afinidades de diversos cuerpos similares (p. ej. los ácidos) para otro cualquiera (v. gr. una base), creía BERGMANN, como GEOFFROY, que estaban en razón inversa de los pesos de esta última (la base) necesarios para llegar á la saturación de una cantidad dada de los primeros (los ácidos).—Y practicando numerosas análisis, cuya exactitud dejaba mucho que desear, determinaban el lugar que correspondía en las tablas á estas substancias. Así, por ejemplo, si del análisis resultaba que 100 partes de cada uno de los ácidos sulfúrico, nítrico y muriático, necesitaban respectivamente 127, 156 y 194 partes de potasa para llegar á la saturación, el orden en que los hemos enumerado es, precisamente, el que les correspondía en las tablas por razón de su afinidad en la columna correspondiente á la base indicada.

(2) AD WURTZ.—*Dictionnaire de Chimie*, t. 1, pág. 71.

Desde entonces todos los esfuerzos de los Químicos se han dirigido principalmente en el sentido de encontrar una *medida adecuada* para la determinación de su magnitud.

Estas nuevas ideas, gérmenes fecundos vertidos en el campo de la Química, se deben principalmente á la influencia de los escritos y trabajos del sábio irlandés ROBERTO BOYLE, que distinguió con suma claridad la simple mezcla (*mixture*) de la combinación (*compound mass*); y sobre todo al genio profundo del eminente matemático y astrónomo inglés SIR ISAAC NEWTÓN.

B).—Teoría Newtoniana acerca de la afinidad.—Familiarizado NEWTON con los grandes problemas de la mecánica celeste, *refirió los fenómenos químicos á la atracción universal*, y he aquí el resultado de sus reflexiones acerca del asunto.

Decir que cada especie de cosas está dotada de una cualidad oculta, específica, por la cual poseen cierta potencia para producir efectos sensibles, es decir muy poco en el terreno científico.

Pero deducir del estudio de los fenómenos de la naturaleza dos ó tres principios mecánicos de caracter general, y hacer ver enseguida cómo las propiedades y las acciones de todas las substancias corpóreas son consecuencia legítima suya, esto sería un gran progreso *en la filosofía de las ciencias*.

Fundándome en estas consideraciones, no tengo inconveniente, dice, en proponer *las fuerzas atractivas y repulsivas para la explicación de los fenómenos químicos*, á fin de poder establecer los principios de que he hablado antes, puesto que la naturaleza entera los revela de la manera más evidente.

Con la palabra *atracción* designo esa tendencia que muestran los cuerpos á dirigirse los unos hácia los otros, *cualquiera que sea su causa*. Las atracciones de la gravedad, del magnetismo, las eléctricas, caen bajo el dominio de los sentidos; pero pueden existir otras, que por ejercerse á distancias muy pequeñas hayan escapado hasta ahora á nuestra observación. Estas atracciones pueden ser más y menos fuertes, y he aquí el origen de ciertas especiales acciones.

Si el *ácido del vitriolo* expulsa de la *sal marina* ó del *nitro* los *ácidos* que contienen, esto depende de que es más vivamente atraído por su *álcali fijo*, el cual no pudiendo retener *dos ácidos* á la vez deja en libertad el suyo.

Si una disolución ácida de *cobre* disuelve el *hierro* y deja en libertad aquel metal; si una disolución de *plata* disuelve el *cobre* y deja escapar la *plata*; todo esto sucede porque las partículas ácidas son más atraídas por el *hierro* que por el *cobre*, por el *cobre* que por la *plata*.

Si la *potasa* precipita las disoluciones *metálicas*, es porque las partículas *ácidas* son más fuertemente atraídas por el *álcali* que por el *metal*.

Que los metales disueltos en los ácidos no atraigan hácia sí, ó no se combinen más que con una pequeña parte del que les rodea, depende de que su *fuerza atractiva* no se extiende más que á *pequeñas distancias*; y así como en álgebra las cantidades negativas empiezan allí donde se desvanecen ó acaban las positivas, del mismo modo se dice en *Mecánica*, que la *fuerza repulsiva* debe comenzar á manifestarse allí donde la *fuerza atractiva* cesa (1).

Vemos, pues, que este sabio hacía depender todos los fenómenos químicos del ejercicio de la atracción, la cual á cierta distancia de los centros de actividad de las masas químicas reaccionantes podía convertirse en repulsión.

La idea *newtoniana* de la existencia de una fuerza atractiva actuando entre las partículas de los cuerpos, permitió explicar el hecho—comprobado por la experiencia—de una *afinidad mayor y menor entre los diferentes elementos*, y fué á su vez el origen de importantes trabajos realizados para medirla.

Pero como faltaba todavía el conocimiento de las leyes numéricas que regulan las transformaciones químicas, y se desconocían los valores de las *masas* que entran en reacción, en vano se esforzaron los ingenios más elevados en esclarecer tan intrincado problema, antes de que la *estequiometría* sentase las bases de la Química actual.

Estas modificaciones profundas en el concepto de la *afinidad*, y en la interpretación científica de los fenómenos, se corresponden ó están íntimamente correlacionadas con las reformas que experimentó en el campo de la *Filosofía* el sistema *dinamo-psíquico* de LEIBNITZ, y la aparición del *dinamismo idealista kantiano*, profesado todavía hoy por algunos Matemáticos, Físicos y Químicos.

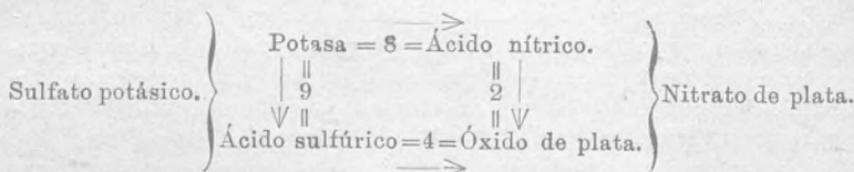
(1) Véase *Remarques sur l'affinité* por MR. DUMAS.—Ann de Chim, et de Phys (4) t. XV, pág. 70.—1868.—París.

Actualmente son decididos partidarios de la idea newtoniana de la *afinidad*, el eminente Químico ruso DEMETRIO MENDÉ-LÉEFF (1), RAOUL PICTET (2), el sábio profesor de la Escuela Politécnica de Viena ALEJANDRO BAUER, y otros no menos ilustres.

Este último Químico sostiene, que la *afinidad* no es más que una fuerza del mismo origen que la *atracción general* (*atracción astronómica*); pero reducida en su acción á las *masas* (cantidades mínimas de combinación), que nosotros denominamos *átomos*. *Es una fuerza, dice, que gobierna la acción recíproca de los átomos, y que está, hasta cierto punto, encadenada en el estrecho espacio de una molécula* (3).

Nosotros no aceptamos estas ideas porque la *afinidad química* difiere mucho en sus manifestaciones de la *atracción universal*. Para la gravitación todos los cuerpos son *absolutamente transparentes* y al contrario de las formas de la energía denominadas *cohesión, afinidad química, atracciones eléctricas y electromagnéticas, es incapaz de agotamiento ó más bien de saturación: todo cuerpo atrae á otro proporcionalmente á la masa—independientemente de la naturaleza y de la estructura de los cuerpos entre los cuales se manifiesta—de una manera incesante é inagotable: esta fuerza no es la afinidad.*

Continuando ELLIOT, imitador de BERGMANN, el estudio cuantitativo de la *fuerza de combinación* la representaba por coeficientes numéricos determinados por el método de aproximaciones sucesivas, y por el desalojamiento en los compuestos de unos cuerpos por otros. Así, por ejemplo, esquematizaba la doble descomposición entre el nitrato de plata y el sulfato de potásio de la manera siguiente:



La afinidad de la potasa con el ácido vitriólico ó sulfúrico la representaba por el número 9, y la del ácido nítrico con el óxido de plata por 2.

(1) Véase *La Chimie et la loi d'attraction de Newton.*—Leçon du professeur D.—I. MENDELÉIEW á la Royal Institution de Londres, traduit du russe por M. E. HALPERINE KAMINSKY.—Rev. Scientif. 13. Juillet.—1889.

(2) RAOUL PICTET dice, que *las leyes de la atracción de la materia por la materia son GENERALES y UNIVERSALES EN ABSOLUTO, cualquiera que sea la distancia de los cuerpos que se atraen.*—*Química general* por el DR. D. JOSÉ RAMÓN DE LUANCO, 1893.—Barcelona.

(3) Doctor BAUER.—Profesor de Química en la Escuela Politécnica de Viena.—Carta particular del 27 de Junio de 1893.—Wien (Austria).

De modo que la suma de las *afinidades quiescentes*, es decir, las que tienden á dejar el sistema en el estado primitivo, ó inicial (sulfato potásico y nitrato de plata), es igual á 11.

La afinidad de la potasa con el ácido nítrico la hacía igual á 8, y la del ácido sulfúrico con el óxido de plata la representaba por 4.

De donde, la suma de las *afinidades divelentes*, esto es, las que tienden á transformar el sistema, resulta igual á 12.

Luego, siendo la suma de estas últimas mayor que la de las primeras, la descomposición, decía ELLIOT, debe efectuarse necesariamente.

La gran dificultad estaba en la *determinación de los números afinitarios*, y, por tanto, no pudo resolverse el problema de una manera satisfactoria. Pero como la idea de medir la *afinidad* era tan natural y seductora, la mayor parte de los Químicos emprendieron esta clase de trabajos.

El sábio irlandés KIRWAN animado por el deseo de explicar las reacciones, y de medir las tendencias de los cuerpos á entrar en combinación, practicó un número considerable de análisis proponiéndose determinar los pesos respectivos de las diversas bases capaces de saturar uno constante de ácido, y las cantidades de los diversos ácidos que neutralizan otra invariable de una base (1).

Pero como interpretaba los resultados suponiendo que las *afinidades* son proporcionales á las cantidades que producen la saturación, las conclusiones que formuló resultaron muy alejadas de la verdad (2).

LUIS DE GUYTON-MORVEAU hizo también en la misma época algunos trabajos en este sentido, dando por resultado una serie de coeficientes numéricos que representaban la *afinidad* recíproca de varios cuerpos y la magnitud de la fuerza atractiva del mercurio en contacto de los metales (3).

El célebre Químico CARLOS FEDERICO WENZEL, natural de Dresde, Director de la Academia de Minas de Freiberg, y autor de la obra *Lecciones sobre la afinidad química de los cuerpos* (4), creía que la fuerza de combinación de los metales para un disolvente común *está en razón inversa del tiempo necesario para la disolución, siendo iguales é invariables las superficies atacadas*. Realizó numerosas experiencias con pequeños cilindros recubiertos con cera, salvo en una de sus bases, pero los resultados fueron muy poco satisfactorios.

En cambio sus estudios acerca de la neutralidad de las sales dieron á la Química un principio de gran importancia, conocido con el nom-

(1) KIRWAN.—*Sur le phlogistique et les acides*—1787.

(2) Véase P. SCHÜTZEMBERGER.—*Traité de Chimie Generale*, t. I, pág. 180, 2.^a ed. 1884.—París.

(3) Artículos de Química en la *Encyclopedie Methodique*.—1789.—París.

(4) *Vorlesungen über die chemische Verwandtschaft der Koerper*.—1777.—Dresden.

bre de LEY DE WENZEL. Este sábio decía que cuando dos sales disueltas entran en reacción y producen otras diferentes, los elementos de las primeras son los que se encuentran en las segundas, si bien agrupados de diferente modo; y que si las sales son neutras antes de descomponerse, las originadas por el cambio también lo son, porque *nada se pierde, ni nada se crea*.

La composición de las sales neutras está sujeta, dice, á ciertas leyes numéricas, que permiten calcular la composición de muchos de estos cuerpos, cuya análisis directa sería difícil. La experiencia prueba, que *para saturar una cantidad determinada de un ácido y formar sales neutras á los reactivos coloreados, es preciso emplear cantidades fijas de las diversas bases, y que otro tanto sucede cuando operamos con los ácidos sobre una misma cantidad de base*.

Se observa, añade, que *las cantidades de diferentes bases que neutralizan una invariable de un ácido, son también las que saturan otra constante de otro ácido*. Y del mismo modo: *los pesos de diversos ácidos que neutralizan uno fijo de una base, son también los que saturan otro constante de otra base* (1) (LEY DE WENZEL).

El Químico prusiano J. BENJAMIN RICHTER que publicó en 1789 una obra titulada *Estequiometria ó arte de medir los elementos* (2), confirmó los hechos enunciados por WENZEL, y estudiando los fenómenos de precipitación de unos metales por otros en las disoluciones salinas (3) formuló la ley química siguiente:

«El orden cuantitativo del poder específico de neutralización de los metales con relación á un ácido es inverso del orden cuantitativo de combustibilidad, y proporcional á la cantidad de oxígeno con que ellos se combinan» (LEY DE RICHTER).

Estos estudios de WENZEL y RICHTER, y los posteriores de LAVOISIER, PROUST, DALTON y BERZELIUS acerca de la composición de los cuerpos, constituyen el fundamento de la Química actual.

El eminente sábio, gloria de Francia, ANTONIO LORENZO LAVOISIER, creía como NEWTON que la *afinidad es un caso particular de la atracción universal, pero jamás pronunció una sola palabra*

(1) Han contribuído al esclarecimiento de las relaciones de combinación entre los diferentes elementos GEBER DE KUFFA (siglo VIII), VAN HELMONT (1640), GLAUBERO (1648-70), BOYLE (1627-91), HOMBERG (1683), BÖERHAAVE (1738), y, por último, los célebres Químicos, contemporáneos de WENZEL, BERGMANN y KIRWAN.

(2) *Stæchiometrie oder Messkunst chemischer Elemente*.

(3) Estas reacciones consideradas durante largo tiempo como verdaderas transmutaciones, recibieron una interpretación más exacta á consecuencia de los estudios de ANGELO SALA (1620), VAN HELMONT (1648) y SILVIO, que reconocieron la preexistencia en las disoluciones de los metales precipitados.—BERGMANN, que también estudió estos fenómenos desde el punto de vista cuantitativo, dijo que la cantidad de metal que se disolvía no era más que la necesaria para producir la neutralidad con el ácido de la sal disuelta.

acerca de su naturaleza. Sus investigaciones y sus medidas tenían por sujeto elementos directamente accesibles á la experiencia: estos elementos eran la *materia ponderable y el calor*.

Consideró á este último como un fenómeno fundamental en las reacciones químicas, cuya medida era tan necesaria como la determinación del peso de las substancias empleadas y obtenidas. Y guiado por el gran principio de la **conservación de la materia**, el instrumento que empleó principalmente para el esclarecimiento de los fenómenos fué la balanza.

Podemos considerar, decía, los cuerpos reaccionantes y el resultado obtenido como una ecuación algebraica, y suponiendo sucesivamente como incógnitas cada uno de los diferentes elementos, se obtienen sus valores, y así rectificaremos la experiencia por el cálculo y el cálculo por la experiencia (1).

He ahí el fundamento de su método experimental para el estudio de las transformaciones químicas.

Cuanto á las determinaciones calorimétricas debemos consignar, que ha sido el primero que ha medido con su calorímetro de hielo el calor desenvuelto en los cambios químicos, pero no se tiene noticia de que le haya considerado como expresión de la *afinidad*.

Permanecía, por tanto, sin resolver el gran problema de la ciencia química.

Para dar una idea completa del estado de esta cuestión á fin del siglo pasado y primeros años del presente, transcribiremos las principales conclusiones formuladas por el ilustre profesor del Museo de Historia Natural de París ANTONIO FRANCISCO DE FOURCROY respecto á la llamada *atracción química*, y los fenómenos que de ella dependen (2).

La naturaleza creadora, dice, ha comunicado á todos los cuerpos que componen nuestro globo, y probablemente también á los que pertenecen á los demás mundos, una fuerza íntima que mueve sus moléculas, y que las obliga á unirse unas con otras para formar substancias en todo diferentes de las que eran cada una de ellas antes de su unión. Se reconocen hoy diez leyes generales de la *atracción de composición ó química*, cuyo estudio basta ó es suficiente para concebir la grande influencia que esta fuerza tiene en todos los fenómenos de la naturaleza y del arte; y, por

(1) DUMAS.—*Leçons de philosophie chimique*.—1838.—París

(2) A.—F. DE FOURCROY.—*Système des Connaissances chimiques*, t. I, p. 67—1801.—París.

consecuencia, sobre todos los resultados de las operaciones que realizamos en nuestros laboratorios.

Primera ley.—La *atracción química* no actúa más que entre cuerpos de naturaleza diferente, ó entre partículas desemejantes.

Segunda ley.—La *atracción de composición* no actúa sino entre las masas últimas de los cuerpos. Esto quiere decir, que es preciso que las substancias se hallen en cierto estado de división, ó que hayan pasado de sujetos físicos á químicos, para que las partículas, moviéndose con libertad, puedan originar los compuestos.

Tercera ley.—La *atracción química* puede tener lugar entre muchos cuerpos.

Cuarta ley.—Para que la *atracción de composición* actúe entre dos cuerpos, es preciso que uno, á lo menos, sea fluido.

Quinta ley.—Cuando los cuerpos se unen, su temperatura se eleva ó descendiende en el momento mismo que la *atracción* actúa entre ellos.

Sexta ley.—Los compuestos formados por la *atracción de composición* tienen propiedades distintas de las de sus componentes.

Séptima ley.—La *atracción química* debe medirse, en cada caso, por la fuerza que es preciso emplear para conseguir la separación de los cuerpos combinados.

Octava ley.—Los cuerpos tienen entre sí diferentes grados de *atracción*.

Novena ley.—La *atracción química* entre los cuerpos está en razón inversa de su grado de saturación recíproca.

Décima ley.—Entre dos compuestos que no experimentan descomposición por *atracción electiva doble*, puede no obstante producirse si la *afinidad* entre dos de los elementos sumada con la que éstos tienen con un tercero, es mayor que la que mantiene unidos á los componentes bajo su primera forma; y ésto se verifica, aun cuando en el momento mismo de la reacción los dos elementos no hayan formado todavía el nuevo compuesto.

Para concebir, dice, esta *atracción* que yo llamo *predisponente*, suponemos que se hallan en presencia dos compuestos NO y PQ en los cuales la suma de las *atracciones quiescentes* es mayor que la de las *divelentes*. En este caso es evidente que no puede tener lugar el efecto de la *doble descomposición*. Empero, si la fuerza que tiende á unir á O con P, sumada con la que tiende al mismo efecto entre el nuevo compuesto OP y el elemento Q, es más considerable que la que retiene á los elementos unidos bajo la forma inicial NO y PQ, habrá descomposición y se formará el compuesto ternario OPQ, eliminándose el elemento ó componente N. Este fenómeno no podrá decirse que es el efecto de una *doble descomposición*, ó de una *atracción electiva doble*, puesto que no hay acción recíproca é inversa entre los dos componentes de cada compuesto, y además el producto es de una parte un cuerpo ternario, y de otra un solo elemento ó cuerpo simple.

Estas eran las ideas científicas sustentadas por los Químicos de fines del siglo pasado, cuando apareció en el tomo tercero de

las *Memorias del Instituto de Francia (Ciencias matemáticas y físicas)* un trabajo verdaderamente notable, titulado *Investigaciones acerca de las leyes de la afinidad por el ciudadano CARLOS LUIS BERTHOLLET* (1), el cual tenía un sello tan marcado de originalidad que impresionó hondamente al mundo científico.

C).—Teoría de Berthollet acerca de la afinidad.—Guiado este sábio por LAPLACE, y familiarizado con la filosofía de NEWTON, correlacionó la *atracción química* con la *astronómica* y dijo que *debían considerarse como manifestaciones de una misma propiedad de los cuerpos.*

Estableció como fundamento de su teoría, *que la afinidad química de una substancia cualquiera—siempre que circunstancias exteriores no vengán á complicar el fenómeno—es directamente proporcional á su masa activa y á una constante que depende de su propia naturaleza.*

Combatió el derecho del más fuerte, que BERGMANN había hecho valer en la acción de dos substancias en presencia de una tercera, y dijo que en este caso la última se distribuye de modo que al cuerpo más enérgico de los dos le corresponde una cantidad mayor, y al más débil una menor.

Este fundamento de la teoría de BERTOLLET, reconocido hoy como verdadero, dió al concepto de la *afinidad* una expresión clara y decididamente matemática.

Afirmó que la influencia de la *masa* se ejerce, no sólo haciendo variar la cantidad de los cuerpos producidos en las reacciones, sino también interviniendo en las que determinan la combinación de los elementos. Y aplicando á la Química el axioma LINNEANO *natura non facit saltus*, admitía que los cuerpos simples pueden combinarse en todas proporciones, lo cual aparece

(1) *Recherches sur les lois de l'affinité par le citoyen Berthollet.*—Memoires de l'Institut National des Sciences et Arts, t. III, Art. I.—Prairal, An IX.—París.

Hay una nota que dice:

“La lectura de ce mémoire a été commencée dans les seances de l'Institut du Caire en messidor an 7.”

en cierto modo comprobado en las grandes series de los compuestos orgánicos.

Vamos á extractar y traducir el extenso trabajo de BERTHOLLET á que nos referimos, para que el que leyere pueda formar juicio exacto acerca de su excepcional importancia.

Las substancias, dice, no sólo actúan químicamente por razón de su *afinidad*, sino también por la *cantidad*; y esta última puede compensar la citada fuerza.

La potencia de combinación, que depende á la vez de la *cantidad* del cuerpo que actúa sobre otro y de su *afinidad*, la designó con el nombre de *masa química*.

Cuando dos substancias que se hallan en presencia se combinan con una tercera, experimentan cada una un grado de saturación proporcional á su *masa*: *si variamos esta, se cambian los resultados*.

Sostiene que la denominación de *afinidad electiva* empleada por BERGMANN induce á error, puesto que supone la unión total de una substancia con otra, por preferencia incomprensible á una tercera, siendo así que lo que realmente se efectúa es una distribución mútua, subordinada á *circunstancias fisicoquímicas*.

Las circunstancias que favorecen, ó se oponen á las combinaciones, las reduce á las siguientes: la *acción de los disolventes*, comprendida la que corresponde á su *masa*; la *cohesión*, ó atracción mútua que retiene las partes de una substancia; la *insolubilidad*; la *elasticidad natural* ó *la producida por el calor*; y, por último, la *presión*, que también puede ejercer su influencia, sobre todo cuando obra sobre fluidos elásticos.

La fuerza de *cohesión*, que no ha sido considerada hasta ahora más que como un obstáculo, no sólo limita las cantidades de substancias sobre que puede actuar un líquido, modificando por tanto las condiciones de saturación del mismo, sino que también es la causa de las *precipitaciones*, de las *cristalizaciones*, *la que determina las proporciones de los compuestos que se forman al abandonar el disolvente, y, por último, la que produce la separación de una substancia sin que forme ninguna combinación con otras, como sucede con algunas precipitaciones metálicas*.

Algunos Químicos han dado el nombre de *afinidad de agregación* á la causa de los efectos producidos por la *cohesión*, oponiéndola á la *afinidad química*; pero frecuentemente *la fuerza física de cohesión determina las combinaciones, y, por tanto, se convierte en química: son, pues, esencialmente idénticas*.

He diferenciado, escribe BERTHOLLET, la *insolubilidad* de los cuerpos de su *cohesión*, porque la primera proviene de la relación entre esta y la acción del disolvente, en tanto que la segunda es el efecto de la *atracción reciproca* de las partes de un cuerpo considerada dicha atracción de una manera absoluta.

La *elasticidad* actúa produciendo efectos opuestos á los de la *cohesión* en cuanto separa á algunas substancias de la esfera de actividad de las demás, ó *disminuye la proporción* en que se encuentran. Unas tablas que

representasen la tendencia de los diferentes cuerpos á la *insolubilidad*, ó á la *volatilidad* servirían para prever un gran número de combinaciones, las cuales se producirían, en ciertas circunstancias, por la mezcla de los componentes, y por la influencia del calor.

El calor obra venciendo las fuerzas que unen entre sí las moléculas de los cuerpos, y al volver estos á su estado primitivo *una parte se separa*.

La acción de dos, de tres, ó de mayor número de substancias está sometida á las mismas leyes generales. En todos los casos, si se hallan disueltas se verifica una saturación recíproca, y resulta *una sola combinación, un compuesto único*, en el que todas las fuerzas se encuentran en perfecto equilibrio, en tanto no haya *precipitación*, ó desprendimiento de alguna substancia *gaseosa*. Pero como siempre que hay oposición de fuerzas y diferencias de saturación resulta que algunas masas se encuentran retenidas en el nuevo estado más débilmente que antes, por este motivo ceden á la *cohesión*, á la *elasticidad* y á otras acciones á las que anteriormente podían resistir.

Muchos Químicos se han ocupado de la determinación de las partes constituyentes de las combinaciones químicas, y ninguno lo ha hecho hasta el presente con tanta extensión como el célebre KIRWAN; pero los métodos empleados son muy discutibles, y las consecuencias son también erróneas, porque han considerado las *afinidades como fuerzas independientes de las demás condiciones físicas que las modifican*.

Las *afinidades elementales* se encuentran siempre modificadas por el estado de *saturación*, por la *cohesión*, por las variaciones de *elasticidad*, y por todas las circunstancias en que se realizan las transformaciones. El concurso de estas causas para producir un mismo efecto es el motivo de las anomalías aparentes que conducen algunas veces á explicaciones dudosas y hasta imposibles; pero es indudable que la *atracción química y la astronómica no son más que una sola y única propiedad de los cuerpos*. La *atracción astronómica* ejerciéndose entre cuerpos colocados á inmensa distancia, no está perturbada tan profundamente por las afecciones de estos y pueden someterse á un cálculo riguroso admitiendo que obra en razón directa de las masas é inversa del cuadrado de las distancias; pero los efectos de la *atracción química* están de tal modo alterados por condiciones particulares, y frecuentemente indeterminadas, que hasta ahora no se han podido referir á un principio general que es necesario inquirir con gran insistencia.

La importancia del trabajo que hemos extractado, y la de otro algo más extenso y no menos interesante, titulado *Ensayo de estática química* (1), se publicó cuatro años después, sólo hoy puede apreciarse en toda su magnitud á la claridad producida por los brillantes descubrimientos modernos.

Desde luego se nota, que ninguno antes que él, ni como él, demostró experimentalmente la grande influencia que tienen en las transforma-

(1) C.—L. BERTHOLLET.—*Essai de Statique Chimique* An, XI—1803.—París.

ciones químicas *las circunstancias físicas en que se realizan, los fenómenos que las acompañan y las propiedades de los cuerpos que intervienen.* El ha sido el primero que ha reconocido la identidad de la causa productora de todos los fenómenos materiales, la necesidad del estudio de correlación entre las propiedades que los cuerpos poseen, y los fenómenos que en ellos se observan.

Y tal fué el convencimiento que produjeron sus numerosas experiencias en el ánimo de los Químicos de entonces, que las leyes por él formuladas á consecuencia de estos trabajos han servido en la ciencia durante largo tiempo para prever las reacciones (1)

Pero en cambio la idea más profunda, la que ha transformado por completo el concepto de la *afinidad*, el gérmen fecundo de la importante teoría de la *influencia de la masa* en las transformaciones químicas, cayó en el olvido más completo.

La causa de este olvido fué, sin duda alguna, la conclusión errónea que dedujo de su principio fundamental.

La fuerza química, decía, actúa en razón compuesta de la afinidad y de la cantidad ponderal de los cuerpos en presencia. Y todo me induce á creer, que las combinaciones se efectúan en proporciones indefinidas, en tanto que la cohesión ó la elasticidad no prescriban el límite.

Esta consecuencia estaba en oposición con los *principios estequiométricos* que el Químico prusiano JEREMIAS BENJAMÍN RICHTER había publicado algunos años antes, y la discusión promovida con este motivo por el sábio JOSE LUIS PROUST—residente entonces en nuestro país—que dió por resultado inmediato el establecimiento definitivo en la ciencia de la *Ley de las proporciones fijas* (2), desacreditó algun tanto sus teorías, y llamó la atención de los Químicos hácia las citadas investigaciones *estequiométricas*. Precisamente en el mismo año que BERTHOLLET publicó su *Ensayo de estática química* apareció en Inglaterra la primera tabla de pesos atómicos de DALTON (3), el cual había encontrado en la antigua hipótesis atómica de LEUCIPO y DEMÓCRITO una explicación clara y fecunda de la invariabilidad de las relaciones de combinación tan combatida

(1) Reducidas las leyes de BERTHOLLET á un solo enunciado, este es el siguiente:

“*Cuando un ácido, una base, ó una substancia salina reacciona con una sal, ya por vía seca, ya por vía húmeda, se producirán todas las combinaciones que pueden resultar por el cambio recíproco de los diferentes grupos de elementos (ácidos y bases), pero de todos estos compuestos sólo serán definitivos, y casi exclusivos, los que sean volátiles ó insolubles en las condiciones en que se opera.*”

(2) La ley de las proporciones fijas se enuncia del modo siguiente:

“*Los cuerpos al combinarse lo hacen siempre en proporciones fijas é invariables, y el peso del compuesto que resulta es igual á la suma de los pesos de los componentes.*”

(3) *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, t. V. pág. 535.—1803.

por BERTHOLLET; relaciones que el sábio inglés comprobó experimentalmente antes de darnos á conocer la *Ley de las proporciones múltiples*, como asimismo WOLLASTON con sus experiencias acerca de las sales en diversos estados de saturación (1), y el eminente BERZELIUS con sus inmensos trabajos analíticos.

Preocupados los Químicos con las cuestiones que á cada paso promovía la teoría atómica en su desenvolvimiento, y sobre todo con el estudio analítico de los cuerpos compuestos y la investigación de procedimientos para su preparación, pasaron cincuenta años sin que nadie se acordase más de la influencia de la masa en las transformaciones químicas admitida por BERTHOLLET, hasta que MALAGUTI (2) en 1852 emprendió el estudio de las descomposiciones recíprocas en el sentido indicado por dicho Químico (aunque por un método poco exacto), y BUNSEN (3) en 1853 con sus investigaciones acerca de la *afinidad*, atrajo de nuevo la atención sobre la *masa química*, continuando después estos estudios DEBUS (1854) BERTHELOT y PEAN DE SAINTE-GILLES (1861-62) CHIZINSKI (1866) GULDBERG y WAAGE (1867), W. OSTWALD (1876), J.-H. VAN' T. HOFF (1877), A. HORSTMANN (1878), VON MÜLLER-ERSBACH y N. MENSCHUTKIN (1883), SPINDLER, LANDOLT y tantos otros, cuyos trabajos prometen los más brillantes resultados.

El carácter de generalidad é importancia que se había concedido en un principio á las leyes formuladas por BERTHOLLET fué también disminuyendo poco á poco, á medida que aumentaba el número de las reacciones á que no eran aplicables.

Las precipitaciones de los metales unos por otros fueron los primeros fenómenos inexplicables por las leyes á que nos referimos, puesto que un cuerpo *insoluble separa otro también insoluble*. Y análoga consideración puede hacerse respecto de las

(1) La ley de las proporciones múltiples, comprendiendo las observaciones de WOLLASTON, es la siguiente:

« Cuando los cuerpos simples ó compuestos se unen en varias proporciones, si se considera fijo el peso de uno de los cuerpos, siendo entonces el del otro variable, las cantidades ponderales del cuerpo que varía son múltiples ó submúltiplas unas de otras ».

(2) Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XXXVII, pág. 198.—1852. — París.

(3) Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XXXVIII, pág. 1853 y Ann. der Chem. und. Pharm. 2.^a l., t. IX, pág. 137.

descomposiciones de los *bromuros* y *ioduros* por el *cloro*, puesto que un *gas* expulsa del compuesto sobre que actúa á un *líquido*, ó á un *sólido*, que son cuerpos más coherentes.

Otro tanto puede decirse de las reacciones en que una *base insoluble separa otra soluble*, como, por ejemplo, cuando se descomponen por la cal *las sales amoniacaes disueltas*.

La transformación de *las sales insolubles en solubles* mediante los ácidos fuertes, la *descomposición de los cianuros alcalinos por el óxido mercúrico*, la *separación de ácidos y bases fijas por ácidos y bases volátiles*, *las reacciones inversas*, etc., etc., no pueden preverse ni explicarse por las leyes citadas (1).

Respecto al fundamento científico de estas leyes, el célebre Químico BARON DE THENARD decía lo siguiente: *admitir que la cohesión puede ejercer influencia en las partículas de un cuerpo que todavía no está formado es un absurdo*. Sólo podría explicarse, admitiendo que en el acto de la combinación la distancia entre las moléculas cambia; que este cambio influye y hace variar la fuerza de *afinidad*, pudiendo resultar acá y allá en las soluciones salinas porciones insolubles y otras solubles; y, por último, que en virtud de la cohesión las sales insolubles resultasen indecomponibles, en tanto que las solubles se descompusieran fácilmente. Sólo de este modo, dice, se comprende que habría de llegar un momento en que todas las porciones insolubles se precipitasen.

Y por fin: DUMAS restableció otra vez el imperio de la *afinidad*, reconociendo —como no podía menos— la influencia de las circunstancias en que se realizan las transformaciones y de las propiedades físicas de los cuerpos resultantes, pero reservándose las un papel secundario.

Este sábio dice, que en una mezcla de varias sales se produce la distribución de cada ácido entre las bases, y la de cada base entre los ácidos, pero que esta distribución es un hecho de *afinidad*.

(1). Véase M. BERTHELOT.—*Essai de Mécanique Chimique*, t. II, pág. 418.—1879.—París.

En virtud de esta fuerza se forman todas las sales posibles, y si nada viene á alterar el equilibrio actual, subsisten indefinidamente; pero si por una causa cualquiera, la insolubilidad, la volatilidad, etc., etc., alguna de ellas se separa de la esfera de acción de las demás, al eliminarse cierta porción de la sal, roto el equilibrio primitivo, la *afinidad* tiende á su restablecimiento determinando la formación de una nueva cantidad de la misma, cuyo fenómeno se repite en todos los momentos hasta la separación total de la sal insoluble y volátil.

En esta interpretación de los fenómenos químicos, ni la cohesión, ni la volatilidad, son la causa determinante de la formación de las sales: es sólo la *afinidad* la que hace la distribución y origina los compuestos.

Vemos, por tanto, que la fuerza especial química había recobrado ya, en parte á lo ménos, su primitiva importancia, cuando uno de los Químicos más eminentes de Inglaterra, SIR HUMPHRY DAVY, en una *Memoria* leida en 1806 ante la *Sociedad Real de Lóndres*, para dar cuenta de la descomposición de los álcalis cáusticos producida mediante la acción de una poderosa corriente eléctrica, consignaba que *la electricidad y la afinidad química debían considerarse como dos efectos diferentes producidos por una misma causa*.

Y he aquí ahora el momento histórico en que la *primitiva voluntad personal* originaria de todos los fenómenos, el *amor y el ódio* de EMPÉDOCLES, la *fuerza particular y misteriosa* de los alquimistas de la Edad Media, las *mónadas* del psiquismo LEIBNITZIANO, la *atracción newtoniana*, la causa, en fin, de las transformaciones químicas que los cuerpos experimentan, adquirió una nueva forma: se convirtió en *fluido eléctrico*.

A partir de esta fecha los *fenómenos electroquímicos* fueron la base, durante largo tiempo, de nuevas teorías acerca de la *afinidad* y de la *constitución química* de los cuerpos compuestos.

(D.)—**Antiguas teorías electroquímicas de la afinidad é ideas modernas.**—El célebre físico ERSTED, profesor á principios de este siglo en la Universidad de Kopenhague, sostenía

que los fenómenos eléctricos y los químicos debían atribuirse á la misma causa.

FARADAY decía que la corriente eléctrica no es otra cosa que la afinidad transportada á distancia.

ANDRÉS MARIA AMPERE, tan conocido en el mundo científico por sus estudios de *Electrología*, é ilustre profesor de las Universidades de París y Lyon, supuso que los átomos de todos los cuerpos están dotados de una cierta carga eléctrica constante, que es inherente á su propia naturaleza; que esta electricidad interna determina alrededor de cada átomo una atmósfera de electricidad de nombre contrario; que cuando los cuerpos se unen para formar un compuesto, las atmósferas se recomponen y producen los fenómenos caloríficos, luminosos, etc., que nosotros observamos; y, por último, que las electricidades internas son las que mantienen unidas los átomos de los cuerpos resultantes.

En las descomposiciones producidas por las corrientes eléctricas se realiza, dice, una simple regeneración de las primitivas atmósferas, siendo esta la verdadera causa de que vuelvan los cuerpos á su estado de libertad.

Las moléculas de los ácidos tienen, según AMPERE, cierta carga eléctrica positiva, así como las bases otra negativa, estando provistas además de su envolvente de fluido. Así explicaba, no sólo la unión de estos cuerpos mediante las electricidades de nombre contrario correspondientes á sus atmósferas, sino también el fenómeno de la descomposición, iniciado en el momento mismo en que éstas se regeneran por la influencia de los polos de la pila (1).

Pero como esta hipótesis no daba razón satisfactoria de por qué un cuerpo hace unas veces el papel de electropositivo, y otras de electronegativo, como por ejemplo, el azufre, que ora se dirige á uno de los polos, ora al otro, según que el cuerpo electrolizado sea un sulfuro metálico, ó un clorido de aquel

(1) AMPERE, siendo aún muy joven, propuso á los Químicos de su tiempo una doctrina de las combinaciones recordando á la vez los principios de la *atracción newtoniana* y las leyes de la *cristalografía*.

Decía, que el número de compuestos que puede formar un elemento, depende de la forma de las moléculas, la cual determina las relaciones según las cuales

metalóide, se desechó la llamada teoría de AMPERE, y casi todos los Químicos de principios de siglo aceptaron la del sábio sueco JACOBO BERZELIUS, profesor de Química en la Universidad de Stockholmo, y Secretario perpétuo de la *Real Academia de Ciencias de Suecia*.

BERZELIUS suponía que la fuerza de combinación no es más que el efecto de la polaridad eléctrica de los átomos, y que á juzgar por comparación con los fenómenos producidos por las chispas de nuestras máquinas, tampoco debe ser otro el origen de las manifestaciones caloríficas y luminosas que acompañan á las reacciones. Suponía, que las partículas últimas de los cuerpos están dotadas de polos eléctricos opuestos, y de diferente intensidad; que aquellos en que el polo positivo prepondera son los llamados electropositivos, y electronegativos á los en que domina al polo contrario; que esta polaridad llamada específica, es inherente á la materia y poco sensible en circunstancias ordinarias, pero que aumenta considerablemente por el contacto con otras partículas, y también por la acción del calor y otros agentes; que los átomos de los diferentes cuerpos pueden ser unipolares ó multipolares, esto es, presentar un ó más ejes de polarización, de los cuales no se sabe de un modo positivo, dice BERZELIUS, si se cruzan en el centro, ó si coinciden unos con otros formando un polo común.

Hace depender la polaridad molecular de la que corresponde á los átomos constituyentes, y asegura que cuando un átomo positivo se combina con otros de un cuerpo electronegativo, concluye por formar compuestos indiferentes y hasta electronegativos

Asigna á cada cuerpo cierta capacidad de saturación, que no es otra cosa que la cantidad de electricidad que predomina en él, y que

pueden unirse los átomos y sustituirse unos por otros, sin que la estabilidad molecular desaparezca

Las bellas concepciones de AMPERE, consignadas en su *Morfogénia molecular*, no fueron aceptadas, porque no respondían á las ideas absolutas de la afinidad entonces reinantes, ni á las del dualismo, según los adeptos de LAVOISIER.

Estos estudios sugirieron á MARCO ANTONIO GAUDIN una serie de notables investigaciones acerca de la estructura de los cuerpos inorgánicos definidos, que sorprenden por su profunda originalidad, y que fueron presentadas á la *Academia de Ciencias Naturales de París* el 5 de Noviembre de 1832.

puede ser neutralizada por la de signo contrario correspondiente á otro cuerpo.

Supone que la tendencia que manifiestan las substancias á la combinación es el resultado de las relaciones eléctricas de sus átomos, los cuales se atraen por sus polos predominantes opuestos manteniéndose después unidos por una fuerza análoga á la que retiene á dos imanes por sus extremos de distinto nombre.

Deducer que la energía con que los átomos se atraen y se combinan, debe estar en relación directa con su polarización, puesto que cuanto más intensa sea esta, tanto mayor será la fuerza polar predominante y la tendencia que aquellos manifestarán hácia los que poseen la polaridad opuesta.

Hace notar, que si bien es cierto de una manera general que los átomos en que predomina la electricidad del polo positivo, se combinan siempre con los en que predomina la del negativo, hay también casos en que se unen preferentemente los positivos con los menos electronegativos, aun cuando se hallen en presencia de otros que lo son más.

Y para explicar esta aparente anomalía advierte que no sólo debe atenderse á la polaridad específica antes mencionada, sino también á la que denomina intensidad de polaridad, que no es otra cosa que la energía eléctrica total de los polos del mismo nombre correspondientes á los átomos de los cuerpos.

Pueden, dice, resultar electronegativos los átomos de un cuerpo con relación á los de otro, si sólo comparamos la polaridad específica de cada uno de ellos, esto es, las relaciones en que están las electricidades polares de los átomos del uno, con las en que se hallan las respectivas del otro, y, esto no obstante, la intensidad, por ejemplo, de polaridad positiva puede ser mayor en los átomos del primero que en los del segundo.

Para aclarar estas ideas representemos por el símbolo ba-
rreado del oxígeno ($+2\overline{O}8^-$) el átomo de este cuerpo, cuya electricidad negativa sea, por ejemplo, igual á 8, y la positiva igual á 2. Y de igual modo un átomo de cloro ($+3\overline{Cl}9^-$), cuya electricidad negativa sea igual á 9, y la positiva igual á 3. De estos dos cuerpos, el primero será más electronegativo que

el segundo (*polaridad específica*), puesto que á cada unidad de fluido positivo le corresponden cuatro de negativo, y al último sólo tres. Pero el cloro tiene una *intensidad de polaridad negativa* igual 9-, y, por tanto, es mayor que la correspondiente al oxígeno igual á 8-; de donde resulta, que en circunstancias especiales el átomo de un cuerpo electro-positivo, como, por ejemplo, el de potásio, podrá combinarse preferentemente con el del cloro, aun siendo su *polaridad específica* menor que la del oxígeno.

Continuando BERZELIUS la exposición de su teoría dice que *si un átomo de un cuerpo se combina con otros que poseen una electricidad predominante opuesta, la polaridad de estos determina en aquel con el cual se unen la aparición de un número igual á ellos de ejes de polarización.*

Y por último: cuando en un cuerpo compuesto la *capacidad de saturación de sus diferentes átomos no se halla satisfecha, se manifestará al estado libre el exceso de electricidad no saturada*; y en este caso el cuerpo compuesto actuará en las combinaciones como uno simple que tuviese la misma clase de electricidad.

Así explicaba BERZELIUS las combinaciones de los cuerpos compuestos entre sí para formar otras de orden más elevado.

Con arreglo á esta hipótesis, y mediante numerosos trabajos experimentales, clasificó los elementos en electropositivos y electronegativos, y los ordenó formando una gran serie de tal modo dispuestos, que á partir del oxígeno como más electronegativo, cada cuerpo es electropositivo con relación al que le antecede y electronegativo con respecto al que le sigue: esta serie es la llamada *electroquímica*.

La teoría que acabamos de reseñar, establecía en último término, como todas las llamadas *electroquímicas*, que la causa de las combinaciones es la energía eléctrica, y que los compuestos no son otra cosa más que el resultado de la unión de un cuerpo electronegativo, simple ó compuesto, con otro electropositivo. Esta hipótesis estaba tan conforme—aparentemente á lo menos—con los hechos observados al someter ciertas sales á las corrientes eléctricas, que cautivó durante un cuarto de siglo la opinión de los Químicos, y llegó á ser el más importante baluarte de defensa de los partidarios del *sistema dualístico*, establecido primeramen-

te por el sábio LAVOISIER, y sostenido con excepcional entusiasmo y verdadera tenacidad por el ilustre BÉRZELIUS.

Pero á pesar del profundo saber, del gran prestigio y de la autoridad de estos sábios, el dualismo electroquímico, que estableció como principio general que *todos los cuerpos compuestos son binarios*, cayó en el olvido más completo á consecuencia de posteriores descubrimientos de todo en todo opuestos á sus doctrinas.

Los fenómenos de sustitución ó *metalépsicos*, observados primeramente por GAY-LUSSAC (1815) actuando con el gas cloro sobre el ácido prúsico; por FARADAY operando sobre el licor de los holandeses; por JUSTO LIEBIG y FEDERICO WÈLLER estudiando la *esencia de almendras amargas*; y en 1834 por DUMAS y sus discípulos, sometiendo á la experiencia numerosas substancias, han servido de base para que, después de memorables discusiones entre BÉRZELIUS y el último de los Químicos citados, quedase definitivamente establecido en la ciencia el principio siguiente: *los átomos de los cuerpos se hallan reunidos por una sola fuerza, constituyendo un edificio molecular simple, y se substituyen unos á otros en las moléculas independientemente de su carácter eléctrico.* (UNITARISMO).

La fuerza de agregación de los átomos debía considerarse, según DUMAS, como enteramente análoga á la que actúa entre Marte ó Venus, ó entre la Tierra con su Luna y Júpiter con sus satélites (1). Y he aquí otra vez la idea newtoniana de la atracción fecundando el campo de la Química.

Suprimida la *polaridad eléctrica* de los átomos, aparecieron enseguida los *tipos químicos* representando las moléculas de los cuerpos como sistemas de masas en cierto estado de equilibrio cinético, y no como agrupaciones estáticas ó en reposo. Y se explicaron desde entonces las reacciones mediante el cambio recíproco de masas simples, ó compuestas, entre las moléculas de los cuerpos reaccionantes. Los residuos moleculares ó radicales compuestos venían á ser en la *Mecánica Química*, lo que los planetas con sus satélites en la *Mecánica Astronómica* (GERHARDT).

Este concepto dinámico difería, como vemos, profundamente del estático estructural de BÉRZELIUS. Y la evolución fué tan rápida como profunda, porque después de los *tipos de sustitución* de DUMAS (1840), que señalan el período intermedio, vinieron inmediatamente los de *doble descomposición* de GERHARDT; (2) á continuación del enunciado de FRANKLAND (3) acerca del poder de combinación de los elementos, aparecieron los *tipos dinámicos*; y, por último, á seguida de las afirmaciones de KEKULÉ (4) y COUPER (5) respecto á las propiedades del átomo de carbono

(1) Véanse *Memorias de DUMAS*.—*Ann. de Chim. et de Phys.* t. LXXIII, página 73 y 113; t. LXXIV, pág. 5; t. II (nueva serie). página 204; t. V, pág. 353; tomo LXXXIII, pág. 73.

(2) *Precis de Chimie organique* (1844).

(3) *Philosophical Transactions*, t. CXLII, pág. 417.

(4) *Ann. der Chem. und Pharm.* t. CIV, pág. 1857.

(5) *Philosophical Magazine* (4) t. XVI, pág. 104.—1858.

no hicieron su aparición las fórmulas de LE BEL y VAN T'HOFF, las de ADOLFO VON BEYER, autor de la *teoría de las tensiones*, y las de FITIG y WISLICENUS. Y así hemos llegado á la admisión de ciertas agrupaciones atómicas alrededor de las cuales pueden fijarse otras que adquieren siempre las mismas propiedades, en tanto que el núcleo no desaparece: nos referimos á los *grupos funcionales* (6).

Y volviendo ahora á la exposición de los trabajos relativos á la teoría electroquímica de la *afinidad*, diremos que los estudios cuantitativos de los fenómenos eléctricos emprendidos por FARADAY, EDMUNDO BECQUEREL y MR. FAVRE con el objeto de determinar la cantidad de electricidad que se produce cuando dos cuerpos se unen, y cuanto se consume para separarlos, condujeron al establecimiento de los *equivalentes eléctricos*.

Y como consecuencia de numerosas experiencias electrolíticas MATTEUCCI estableció el principio, *que los cuerpos se descomponen tanto más fácilmente cuanto menos estables son: es decir, cuanto más débil es la afinidad que une sus elementos*.

MR. BECQUEREL, padre, fijando su atención en los fenómenos producidos en la electrólisis de las disoluciones mixtas, creyó haber encontrado un medio seguro para medir las *afinidades*. Habiendo introducido en una misma disolución un equivalente de nitrato de cobre y otro de nitrato de plomo, observó que el primer cuerpo era el único que se descomponía por la acción de la corriente, pero que aumentando progresivamente la cantidad de la segunda sal llegaba un momento en que su descomposición se efectuaba tan fácilmente como la primera, y que el depósito formado sobre el electrodo negativo se hallaba constituido por un equivalente exacto de cada uno de los metales.

Llegado este momento MR. BECQUEREL creía, que las *afinidades* que la electricidad había vencido eran las mismas para los dos cuerpos, puesto que la corriente se dividía en dos partes

(6) El célebre Químico irlandés HIGGINS, en su obra titulada: *A comparative view of the phlogistique and antiphlogistique Theories*, representa los cuerpos compuestos por ciertas *esquemas* que tienen alguna analogía con las *fórmulas de estructura* admitidas actualmente en la ciencia.

Respecto á la *afinidad* creía, como todos los de su tiempo, que era un caso particular de la *atracción universal*. (Idea newtoniana).

perfectamente iguales, y que, por lo tanto, bastaba conocer *las masas relativas* de estas sales para obtener la medida de la fuerza en virtud de la cual el ácido nítrico y el óxido están respectivamente unidos con el plomo y el cobre.

Pero habiendo reconocido más tarde que la esperanza de representar la *afinidad* como una acción púramente eléctrica—en su causa y en sus efectos—no llegaba á realizarse, la mayoría de los Físicos y Químicos, casi todos abandonaron este camino, y fijaron su atención en las *manifestaciones térmicas*.

En estos últimos años se han renovado con gran entusiasmo los estudios electroquímicos, y los notables trabajos de RODOLFO CLAUSIUS, GORE, GEUTHER, KINCKE, BUFF, HILLEBRAND y NORTON, AYRTON y PERRÍ, KUSCHEL, STEPHAN, KOHLRAUSCH, RIECKE, LODGE, HELMHOLTZ, HAGEMANN, TOMMASI, SOANTE ARRHENIUS y otros sábios, prometen brillantes resultados en una época muy próxima.

O. LODGE de Inglaterra afirma que cada átomo posee cierta cantidad de electricidad, íntimamente asociada con él: cada *diada* dos veces más que la *mónada*, cada *triada* tres veces más, y así las restantes *masas químicas* (1).

Fundándose en mediciones eléctricas muy precisas ha calculado este sábio que para la descomposición de un gramo de agua son necesarias 1.5×10^{-13} unidades electrostáticas positivas, y, por lo tanto, que corresponden 1.5×10^{-12} de estas unidades á cada molécula de hidrógeno, y una 400 trillonésima parte de *coulomb* á cada uno de los dos átomos que la constituyen. Y como el potencial de una esfera está en relación con la carga eléctrica y su radio, el del átomo electrizado será $\frac{10^{-12}}{10^{-10}}$ *unidades electrostáticas*, ó próximamente *tres volts*.

La atracción eléctrica entre dos átomos uno de *hidrógeno* y otro de *cloro*, siendo proporcional á $\frac{Q_1 Q_2}{d^2}$ tendrá por valor, dice,

(1) Los Químicos ingleses y norte-americanos emplean las palabras *monad*, *diad*, *triad*, *tetrad*, etc., para designar la valencia de los átomos de los cuerpos simples, (Quantivalence of the elements.)

$\frac{10^{-24}}{10^{-20}}$ que es próximamente *una diez milésima de dina.* Y gracias á la pequeñez de la *masa atómica*, esta fuerza es suficiente para imprimir á los átomos una velocidad *un trillón de veces mayor* que la que les comunicaría la *atracción terrestre* (1).

HELMHOLTZ DE BERLÍN ha encontrado, que las cantidades de electricidad que circulan en los *iones* durante la electrólisis se reparten según las *cuantivalencias de los átomos disociados en el disolvente*. Ha calculado la atracción ejercida por estas cargas atómicas, y ha encontrado que las correspondientes á los átomos de un *milígramo de agua*, si pudiesen separarse de estos y distribuirse sobre dos esferas distantes una de otra un kilometro, producirían una fuerza de atracción igual al peso de 26 800 kilogramos. Yo creo, dice, que estos hechos no dejan la menor duda acerca de que *la fuerza química es de origen eléctrico*.

RIECKE supone, basándose en notables experiencias piroeléctricas, que los átomos de los cuerpos están rodeados por ciertos sistemas de polos positivos y negativos, *que sirven para explicar las valencias químicas*.

El profesor EMERSON REYNOLDS de la Universidad de Dublín cree que los elementos poseen *abinicio* una cierta cantidad de electricidad positiva ó negativa, que interviene en todas sus combinaciones y descomposiciones, íntimamente relacionada con el periodo de enfriamiento en que se han formado.

El sábio DR. LIEBERMANN, profesor en la universidad de Berlín, presume que la *afinidad química* es la resultante de todas las *fuerzas magnéticas* que unen los átomos de los elementos, estando en íntima relación con el *número, orden y movimientos* de los Uratomos (*Uratome*) (2).

El DR. OSTWALD de Leipzig, tan conocido en el mundo científico por sus notables trabajos acerca de la *afinidad* (3), dice que existen dos medios para medir la *energía transformable química*:

(1) *British Assotiat. Report.*—1885.

(2) DR. LIEBERMANN.—Carta particular 28 de Junio.—1893.—Berlín.

(3) Véase W. OSTWALD.—*Lehrbuch der allgemeine chemie* 2 Rd.—1885-87.

el primero es su transformación en *energía eléctrica* en los elementos galvánicos, y el segundo en *mecánica*.

La fuerza electromotriz de tales elementos, es, según este sábio, una medida inmediata de la energía transformable que poseen los cuerpos, correspondiente en este caso al fenómeno químico. (1).

El ilustre autor de los *Estudios de dinámica Química*, (2) J. H. VAN 'T HOFF de Amsterdam, es de la misma opinión, respecto á este punto, que W. OSTWALD (3).

El ilustre Químico ELÍAS H. BARTLEY profesor en el Colegio de Farmacia de Brooklyn (*Brooklyn College of Pharmacy, N. Y.*), con fecha 20 de Julio del año 1893, nos decía lo siguiente:

.....«La afinidad no es otra cosa para mí que una *fuerza atractiva* de los átomos materiales en virtud de una *polaridad* inherente á los mismos».

«Esta *polaridad* es semejante á la de los *imanes*, con la diferencia que el número de los polos varía, y que los modos de actuar son también diferentes».

«Los *imanes atómicos* están neutralizados por uno de sus polos opuestos. Un átomo de *sodio* tiene una fuerza de polaridad exactamente igual, pero de signo contrario al átomo de *cloro*, mientras que el átomo de *cobre* tiene dos polos con dos veces tanta fuerza como los átomos anteriores».

.....«Los polos atómicos son todos iguales en las mismas condiciones, pero puede variar su número y su fuerza cuando las condiciones físicas cambian, y también mediante inducción de los átomos con que se unen».

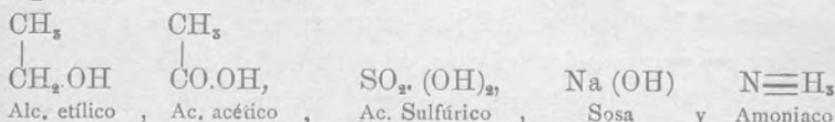
«Estas *masas* tienen una misma especie de polaridad en tanto se hallan combinadas, pero varía con el átomo, ó el grupo de átomos con que se encuentran asociadas».

(1) DR. W. OSTWALD.—Carta particular del 5 Junio 1893.—Redaction der «Zeitschrift für physikalische Chemie».—Leipzig.—Brüderstrasse, 34.

(2) J. H. VAN THOFF.—*Etudes de Dynamique Chimique*.—Amsterdam.—1894.

(3) Carta particular del 10 de Mayo de 1893.

“Así, por ejemplo, el átomo de hidrógeno (H) en los cuerpos siguientes



tan pronto es positivo, como negativo, ó neutro.

.....“La fuerza de polaridad puede cambiarse en luz, calor, electricidad, energía mecánica, etc., mediante cuyas manifestaciones puede medirse su intensidad.”

«Las moléculas son grupos de átomos unidos mediante una fuerza semejante al magnetismo,, (1).

Y por último: el sábio profesor de Química general en la Universidad de Lieja WALTHÈRE SPRING, tan conocido por sus numerosas investigaciones científicas, y sobre todo por sus interesantes experiencias acerca de la influencia de la presión en las combinaciones (2), explica las *atracciones químicas* por las recíprocas de las corrientes eléctricas desenvueltas en los átomos de los cuerpos, por modo análogo á las que se producen en el hierro y en el acero al imanarse.

«Toda mi Filosofía Química, dice, se reduce á la generalización de los fenómenos magnéticos, tales como los vemos desarrollarse en el hierro y en el acero. En los átomos, y, por tanto, en las moléculas de un cuerpo, debemos considerar una serie de corrientes análogas á las de AMPERE».

(1) F. H.—BARTLEY, B. S., M. D., =Carta particular, Julio 20 de 1893.—BROOKLYN COLLEGE of Pharmacy. N. Y.=399, Classon avenue.—Presidence, 21 Lafayette avenue.

(2) Véanse *Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression.*—Bruxelles, 1880.—Ibid.—*Formation des sulfures métalliques sous l'action de la pression.*—Bruxelles, 1883.—Ibid.—*Formation de quelques arsénures métalliques par l'action de la pression,* 1887.—Ibid.—*De l'action de la pression sur les corps solides en poudre.*—Ibid.—*Reaction du carbonate de baryum et du sulfate de sodium sous l'influence de la pression.*—Bulletin de la Société chimique.—Ibid.—*Reaction de sulfate de baryum et du carbonate de sodium sous l'influence de la pression.*—Bruxelles, 185.—Ibid.—*Sur les phénomènes que accompagnent la compression de la poussière humide des corps solides en rapport avec la plasticité des roches.*—Liege, 1888.

«Si las moléculas se hallan á cierta distancia, tendrán una existencia individual, es decir, independiente, y el cuerpo aparecerá en el estado gaseoso. Si se aproximan bastante, las corrientes se atraerán dos á dos y la llamada cohesión aparecerá. Y si llegamos, por fin, á cierta distancia y orientación, su atracción mútua puede ser equilibrada, obteniéndose en este caso —cuando están en presencia átomos de diferentes cuerpos— combinaciones definidas, así, por ejemplo, como dos imanes iguales superpuestos, pero sin tocarse, teniendo los polos de distinto nombre del mismo lado, forman un sistema que no ejerce acción alguna atractiva sobre el exterior».

«Pero es preciso, para llegar á obtener completamente este resultado, que la distancia interatómica adquiera un cierto valor».

«Supongo que cada átomo está rodeado de una cierta esfera etérea que impide el contacto químico, y de esta manera me explico por que dos cuerpos, como, por ejemplo, el oxígeno y el hidrógeno pueden estar mezclados sin actuar el uno sobre el otro. Y asimismo, por que el calor disminuyendo la densidad de la esfera envolvente de éter, permite á cierta temperatura que la combinación se realice».

«Y por último: si mediante una fuerte presión conseguimos que se aproximen los átomos suficientemente, aunque la temperatura no cambie, se llega también á producir una combinación. Este es precisamente el origen de las investigaciones que he hecho, dice SPRING, sobre la combinación de los cuerpos por la influencia de la presión».

«Así he llegado á obtener compuestos químicos sometiendo los elementos á presiones que oscilan entre 7.000 y 10.000 atmósferas. De esta manera he preparado un gran número de sulfuros, arseniuros, etc., y he obtenido aleaciones, como el bronce y el latón, sin fundir los metales».

«También me he asegurado, de que bajo estas fuertes presiones el contacto de los átomos determina en muchos casos la cristalización de los cuerpos, consiguiendo reproducir numero-

sas especies mineralógicas cristalizadas, tales como se encuentran en la naturaleza (1)».

La importancia de las ideas y de los trabajos realizados por el eminente Químico belga es innegable, desde cualquier punto de vista que se consideren. Pues si bien es cierto que han hecho experiencias en este sentido HOUTON LABILLARDIERE (2), JOUBERT (3), BEKETOFF (4), BERTHELOT (5), CAILLETET (6), PFAFF (7), OGIER (8), PAUL BERT (9), REICHER (10), y otros sabios, ninguno lo ha verificado por los medios, ni con la extensión y resultados que W. SPRING. La cristalización del carbono efectuada por el Químico francés MOISSAN (11), debe considerarse como un fruto de estos estudios: es un caso más que habrá de unirse á los que ha dado á conocer quince años antes el eminente Químico belga empleando un procedimiento idéntico en el fondo. A él por tanto corresponde, con justísima razón parte de la gloria alcanzada por MOISSAN al obtener el diamante artificial.

Entre los numerosos trabajos relacionados con la teoría electroquímica de la *afinidad* de que venimos ocupándonos, merece especial mención —entre otras razones por la fecha en que fué hecho— el del célebre Químico A. AVOGADRO, publicado en 1850.

En la *Memoria* á que hacemos referencia dió á conocer este sabio italiano una relación inesperada entre el *carácter eléctrico positivo ó negativo* de los elementos, y sus *volúmenes atómicos* al estado sólido, *representados por los pesos de los átomos divididos por las densidades de los cuerpos correspondientes*. Esta relación le condujo á determinar por un nuevo procedimiento físico-matemático los *números afinitarios*, que según él debían considerarse como la base de todas las relaciones químicas que

-
- (1) W. Spring.—Carta particular del 13 de Mayo de 1893 —Liege.
 (2) Ann. de Chim. et de Phys. (2) VI. 304.—1817.
 (3) Compt. Rend. de l' Académie de France t LXXXVIII.—París, 1885.
 (4) Bulletin de la Societe Chimique de París.—1858.
 (5) Ann. de Chim, et de Phys. (4) t, XVIII, pág. 95. — 1869.
 (6) Compt. Rend. LXVIII, 395-723.
 (7) Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1871.
 (8) Journ. für prakt Chem. (2) XIX, 461.
 (9) Ann. de Chim. et de Phys. (5) t. VII.—1870
 (10) Etudes de Dynamique Chimique par J. H. van 't Hoff pág. 198.—Amsterdam.
 (11) Comp. Rend. de l'Academie des Sciences de París t. CXVI, número 6, (6 de Fevrier, 1893).

existen entre los diferentes cuerpos, y como representantes de la *energía química* de los elementos. La relación á que aludimos es, que los volúmenes atómicos son tanto más considerables cuanto más electropositivos son los cuerpos, y comparando enseguida estos volúmenes con los poderes neutralizantes, ó con la capacidad de saturación ácida ó alcalina representada por los números afinarios —determinados químicamente— encontró que dichos volúmenes eran entre sí como los cubos de los números citados, de donde estos resultaban ser como las raíces cúbicas de sus volúmenes atómicos. Esta relación le permitió, por tanto, formar mediante procedimientos físicos una tabla de números afinarios, tomando como unidad el volumen atómico del oro por ser este metal un cuerpo muy conocido (1) (2).

Esta perfecta concordancia entre las propiedades químicas, los volúmenes atómicos y el carácter eléctrico, han recibido en la actualidad una confirmación brillantísima en escala muy considerable.

Pero concretándonos á las manifestaciones eléctricas en las reacciones químicas, debemos manifestar que se hallan tan íntimamente relacionadas entre sí, que todas las particularidades de estas últimas se ven reproducidas con admirable fidelidad en las múltiples modificaciones de que es susceptible la *energía eléctrica* en sus elementos matemáticos.

Y después de haber demostrado experimentalmente la relación y dependencia entre la *conductibilidad electrolítica de los cuerpos* y la *actividad química*, nuestra opinión es que se hallan suficientemente justificadas las palabras de RAYLEIGH en el último congreso de Montreal: *por el estudio profundo de la electrólisis llegaremos muy pronto al conocimiento exacto de las fuerzas que intervienen en las reacciones.*

Nada más cierto que lo que acabamos de manifestar; pero desechada la hipótesis de la *polaridad eléctrica de los átomos* sustentada por BERZELIUS, por hallarse en abierta oposición con la realidad de los fenómenos *metalépsicos* de que hemos hablado antes, los Químicos fijaron su atención en las *variaciones caloríficas* que acompañan á las combinaciones y descomposiciones, y se inició un nuevo período en el desenvolvimien-

(1) *Memorias de la R. Academia de Turín* (2), t. VII y XI y un extracto del mismo autor *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) t. XXIX, —1850, París.

(2) Diez años después de publicado este trabajo, MR. E. MAUMENÉ dió á conocer en una *Memoria* que fué presentada por DUMAS á la Academia de Ciencias de París una teoría general acerca del ejercicio de la *afinidad*, que se funda en los principios siguientes: 1.^o—que las masas de los cuerpos que intervienen en las reacciones están determinadas por la cohesión y son directamente proporcionales á esta fuerza; 2.^o—que la acción química entre los líquidos no mixcibles, ó entre un sólido y un líquido, no se efectúa más que en la superficie y 3.^o—que la acción entre los cuerpos es recíproca. E. MAUMENÉ.—*Theorie generale de l'exercice de l'affinite.*—Ann. de Chim. et de Phys. (4) t. III, 1864, París.

to de las ideas referentes á la *afinidad* y el mecanismo de los fenómenos que de ella dependen.

E).—**Teoría termoquímica de la afinidad.**—A fin del siglo pasado LAVOISIER y LAPLACE reconocieron la importancia de los fenómenos caloríficos en las transformaciones químicas con motivo de sus trabajos acerca del calor animal, y determinaron el calor desprendido en la combustión de ciertos cuerpos quemando un peso conocido de estos en su calorímetro de hielo, obligando á los productos gaseosos á pasar por tubos llenos de hielo fundente, multiplicando después el peso del agua licuada por su calor de fusión.

Estos trabajos se continuaron por FAVRE, SILBERMANN, DULONG, REGNAULT, REISSET, D'ARSONVAL y otros Químicos y Fisiólogos, pero la interpretación de los fenómenos caloríficos desde un punto de vista general no se hizo hasta después del gran desenvolvimiento de la *Termodinámica*, cuya ciencia se debe principalmente á JULIO ROBERTO MAYER, JOULE y COLDING, que casi al mismo tiempo formularon su primer principio, estableciendo *la equivalencia entre el trabajo mecánico y el calor*.

Y bien pudiéramos unir á estos tres nombres el de SADI CARNOT, que en 1824 llamó la atención de los Físicos hacia la *potencia motriz del fuego*, estableciendo modos de razonamiento que desarrollados después por CLAPEIRON han contribuido al progreso rápido de esta rama de la *Mecánica*, la cual, merced á los trabajos de CLAUSIUS, RANKIN, THOMPSON, HELMHOLTZ, HIRN-FOUCAULT y otros sábios, se aplica hoy el esclarecimiento de un gran número de fenómenos del mundo físico.

Pero es preciso también reconocer, que los trabajos realizados desde fines del siglo último acerca de los calores específicos, cuya noción fué introducida en la ciencia por WILCKE y BLACK, y desenvuelta después por MAGELLAN (1), BERGMANN (2),

(1) "Ensayo acerca de la nueva teoría del fuego elemental de los cuerpos."—Londres 1880.

(2) De primordis Cæmiæ. Upsala.—1779.

GREEN (1), DULONG y PETIT (2), NEUMAN (3), REGNAULT (4), EDLUND (5), KÖPP (6), WÆSTYN (7), WEBER (8), LOTHAR MEYER (9), MENDELÉEFF (10) y SPRING (11) prepararon la Química á pasar de la época en que no se consideraba más en las reacciones que la *materia*, á aquella otra en que la *fuerza ó actividad* de los cuerpos se ha tomado en consideración. Y por último: el estudio profundo de la correlación entre los fenómenos físicos y químicos, habiendo comprobado en un gran número de estos el *principio de la conservación de la energía*, influyó, como no podía menos, en las nociones relativas á la *afinidad*, y, por tanto, en la interpretación de las transformaciones del mismo orden.

Este principio tal como le formuló MAYER, médico de Heilbronn, en 1842 es el siguiente: *la energía ó actividad de la materia no se pierde, ni se crea, sino que se transforma en otra equivalente.*

La gran influencia de estas nuevas ideas se revela con gran claridad en las lecciones del ilustre jefe de la **Escuela química** francesa MR. DUMAS, explicadas en su cátedra de la Facultad de Ciencias de París durante el curso de 1846 á 47 (12).

Poniendo por caso la formación y descomposición del alumbre, hacía las consideraciones siguientes:

Potasio y oxígeno = Potasa + calor intenso y luz muy viva.

Aluminio y oxígeno = Alúmina + calor intenso y luz muy viva.

Azufre y oxígeno = Acido sulfuroso + calor y luz.

(1) Grundriss der Naturlehre § 553.—Halle.—1797.

(2) Recherches sur quelques points importants de la theorie de la chaleur.—Ann de Chimie et de Physique. t. X, pág. 395.

(3) Untersuchung über die specifische Wärme der Mineralien. Pogg. Ann. t. XXIII, p. 1.

(4) Ann. de Chim. et de Phys. (2) t. LXXIII, p. 5; y (3), t. XXVI, p. 261; t. XLVI, p. 257; t. LXVII, p. 427, 1840-63.

(5) Pogg. Ann. t. CXIV p. 1.

(6) Ann der Chem. und Pharm. t. CXXVI, 1867 y t. III, 1864-65 (Supplemento) t. XXIII, p. 295.

(7) Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXIII, pág. 295.

(8) Sur la chaleur spécifique du carbone, du bore, et du silicium trad par MR. BERTIN.—Ann. de Chim. et de Phys. (5) t. VII.—1876,

(9) Die modernen theorien der Chemie etc.—Breslau. 1872.

(10) y (11) Ann. de Chimie et Phys (5) t. VII.—1876.

(12) Ann. de Chim. et Phys. (4) t. XV, pág. 70.

Potasa y ácido sulfúrico = Sulfato de potasa + calor.

Alúmina y ácido sulfúrico = Sulfato de alúmina + calor.

Sulfato de potasa y sulfato de alúmina = Alumbre + calor.

Alumbre y agua = Alumbre cristalizado + calor muy débil.

“Pasado este término toda combinación nueva es imposible, y el alumbre cristalizado parece el último producto realizable de este orden de compuestos.”

“Y recíprocamente.

Alumbre cristalizado + calor (120°) = Alumbre anhidro.

Alumbre anhidro + calor (rojo) - Acido sulfuroso, oxígeno, alúmina y sulfato potásico.

Acido sulfuroso, sulfato de potasio y alúmina + calor (temperaturas extremas) = oxígeno, azufre, potasio y aluminio.

En resumen: *después que LAVOISIER y LAPLACE reconocieron la importancia de los fenómenos térmicos que acompañan á las transformaciones químicas, MR DUMAS formuló las siguientes conclusiones.*

«Los elementos que se unen para formar una combinación química pierden calor, y para separarlos, después de formado el compuesto, se necesita una temperatura tanto más elevada, cuanto mayor sea la energía térmica que han perdido al unirse. Todo indica que así recobran el calor que habían perdido, y que le conservan hasta entrar de nuevo en combinación».

“Considerado el calórico como un modo de movimiento, la combinación consiste en una disminución de éste, y cesa de ser posible cuando las moléculas del compuesto no pueden perder más.”

“Cualquiera que sea la naturaleza de la intervención del calor en la formación y en la destrucción de los compuestos, es preciso conceder que representa la suma de todas las fuerzas que intervienen, ora en la producción sucesiva de los diversos agrupamientos, ora en su desagregación respectiva.”

Es, por tanto, el sabio DUMAS el primero que introdujo el término *fuerza* en las igualdades químicas. Y desde entonces el calorímetro en manos de THOMSEN (1), BERTHELOT (2), SABA-

(1) Pogg. Ann. (1869-73).—Journ. für prakt. Chem. 1879.—Bér. Chem. Gess.—Berlin 1873.

(2) Berthelot, Jungfleisch y Louguinine.—Véanse Ann. de Chim. et de Phys. 1865 á 77.

TIER (1), SARRAU Y VIEILLE (2), FABRE Y VALSON (3), HAUTEFEUILLE Y TROOST (4), NAUMANN (5), DITTE (6), CALDERON (7) y otros, ha proporcionado los datos necesarios para *la termoquímica de la afinidad*, que ha gozado durante un período de veinte años de gran favor entre los hombres de ciencia.

Tratando ahora de exponer el sucesivo desenvolvimiento de estas nuevas ideas debemos consignar, que en 1853 el célebre dinamarqués THOMSEN, después de haber efectuado numerosas investigaciones calorimétricas, fué el primero que estableció como principio científico, *que el calor total desenvuelto en una reacción es la medida de la pérdida de fuerza química durante el acto de la combinación; y que para un mismo cuerpo y una misma temperatura la intensidad de la fuerza química es constante* (8).

Trece años después el ilustre descubridor del fenómeno de la disociación, el sabio francés SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, en sus conferencias ante la *Sociedad Química de París* en 1867, refiriéndose á la *afinidad* decía substancialmente lo siguiente:

«Si exponemos á la acción de los rayos solares una mezcla de volúmenes iguales de cloro é hidrógeno, pesando juntos un gramo, en el mismo instante la combinación tendrá lugar con desprendimiento de calor y luz. Si el vaso es resistente y está bien cerrado no se habrá producido ningún efecto exterior al sistema, y el ácido clorhídrico que se forma diferirá físicamente de sus elementos nada más que por la cantidad de calor hecho sensible, que antes se hallaba en estado latente en las moléculas separadas de cada unos de ellos».

(1) Comptes Rendus LXXXIX. 43: 1879.—París.

(2) C. R. LXXXIX, 165, 1879.

(3) C. R. 1872 á 76.

(4) C. R. 1869 á 76.

(5) Ann. der Chem und Pharm. CXLII 265-1867 — Grundriss der Thermochemie — 1869.

(6) Ann. de Chim. et de Phys. (4), XXI, 52.—1870 y (5), XIII, 67-1878.

(7) C. R. LXXXV, 149; 1877 y LXXXVII, 142; 1878.

(8) *Grundzüge eines thermochemischen Systems.*—Pogg. Ann. t. LXXXVIII, página 349; t. XC, pág. 261; t. XCI, pág. 83.

«En realidad de verdad el calor latente no existe en los cuerpos más que bajo forma potencial, y cualquiera que sea la hipótesis que se haga acerca de la constitución de la materia, no es posible admitir otra cosa sino que el calor se transforma en trabajo mecánico, y que cuando este desaparece se reproduce bajo forma de calor sensible en cantidad equivalente á la energía interna que poseían las moléculas en el momento del cambio de estado».

«Y definida esta expresión de calor latente, volvamos á nuestra mezcla de cloro é hidrógeno».

«Se dice que la *afinidad* es la causa de la combinación de dichos elementos; que es la *fuerza* que solicita las moléculas á aproximarse y reunirse, desapareciendo más ó menos completamente las propiedades específicas de los cuerpos simples; se afirma que la *afinidad* es la causa del calor desprendido en las combinaciones, y así se convierte esta causa oculta en la llave que abre todos los secretos de nuestras operaciones químicas. Así se dice, que el cloro y el hidrógeno se combinan porque tienen *afinidad* entre sí; y que el oro no la tiene para el hidrógeno, pero sí para el oxígeno y el telurio. Resulta, por tanto, que la llamada *afinidad* es un ser con voluntad y sentimientos, que se satisface y no se satisface, según las circunstancias».

«Sin haber definido jamás esta fuerza, ni haberla medido, se habla de *unidades de afinidades*. Esto no obstante, se desconoce todavía qué representa en kilogramos cada *unidad de afinidades*: si no es otra cosa que el *equivalente* el neologismo es inútil».

«Las atmósferas interatómicas de AMPERE, cuya tensión desaparece, á lo menos parcialmente, después de la combinación, constituye una hipótesis más razonable, porque sabemos, aunque imperfectamente, alguna cosa respecto á la electricidad».

«La electricidad latente de AMPERE puede ser transportada por el pensamiento á un circuito de resistencia conocida, y podemos emplearla en producir, ora un trabajo, ora una cantidad de calor, que el equivalente mecánico nos permite reunir en una suma de calorías».

«*La combinación no es otra cosa más que un cambio de estado análogo á la condensación de los vapores. En efecto: basta devolver á los elementos cloro é hidrógeno, de nuestro ejemplo, las unidades de calor que perdieron al combinarse, para que vuelvan á recobrar su estado de libertad.*»

«Si se admite la *afinidad* como fuerza que determina las combinaciones de los cuerpos, es necesario hacer intervenir otra que produzca la descomposición, tal, por ejemplo, como la repulsiva del calor.—En este caso la influencia térmica vence, á cierta temperatura, á la *afinidad*, y los átomos se separan; y admitiendo la disociación ó descomposición gradual en intervalos termométricos considerables, estas atracciones y repulsiones mantendrán á las masas atómicas á distancias indefinidamente crecientes, á medida que la temperatura se eleva. Me parece evidente que esta hipótesis tiene grande analogía con la de las dos electricidades positiva y negativa, y, por lo tanto, del mismo modo que podemos darnos cuenta de los fenómenos eléctricos admitiendo un solo fluido, debemos también identificar *la afinidad y la fuerza térmica repulsiva en un solo agente: el calor.*»

«La hipótesis de la *afinidad* no sirve más que para hacernos olvidar nuestra profunda ignorancia acerca de la *verdadera causa de las combinaciones químicas*. Este es el carácter de todas las que denominamos ocultas, tales como el *Arqueo de VAN HELMONT* y la *fuerza vital de CLAUDIO BERNARD*: la *afinidad* tiende poco á poco á desaparecer de nuestra ciencia.»

«Antes poseíamos las tablas de *afinidades* de GEOFFROY, y cuando BERTOLLET publicó sus trabajos las mermó extraordinariamente el campo de su dominio, demostrando que siempre que un cambio de estado puede manifestarse en una mezcla de disoluciones salinas por la producción de una sal sólida ó gaseosa, éste se realiza: todas las *afinidades* de GEOFFROY se desvanecieron por la simple intervención de un fenómeno mecánico.»

«*La abstracción de la afinidad y de las fuerzas de toda clase que nosotros hacemos presidir á las reacciones de los cuerpos son puras invenciones de nuestro espíritu, palabras á las cuales prestamos una realidad que no tienen.*»

«Cuando se satura una solución de ácido sulfúrico por otra de potasa mezclándolas en proporciones convenientes, se pregunta en qué se han convertido los elementos después de la combinación. La hipótesis más antigua nos hacía admitir *que el ácido y la base subsisten en la sal*, y otras más modernas admiten *otra clase de agregaciones: ninguna de estas hipótesis es necesaria. El fósforo rojo no difiere del fósforo blanco más que por las cantidades de calor total contenidas en estas dos modificaciones de un mismo cuerpo*».

«Cuando se mezcla el ácido sulfúrico con la potasa, el primero y único fenómeno que se mantiene es un desprendimiento de calor, que disminuye notablemente en el cuerpo resultante las cantidades de esta energía contenidas en la base y en el ácido de la sal. *El sulfato potásico no difiere por otra cosa de sus elementos, que por el calor desprendido. Y si devolvemos á la sal el calor que han perdido el ácido y la base al combinarse, inmediatamente se transforma en sus elementos, volviendo el sistema al estado primitivo.* No se puede, por tanto, admitir en el sulfato de potasa la presencia simultánea del ácido sulfúrico y la base, tales como los conocemos al estado de libertad, porque á lo menos su estado térmico es diferente».

«De este modo las fuerzas que antes se hacían intervenir en las transformaciones químicas, y que se escapaban á toda medida exacta, entran en el imperio de la **Mecánica general** ó son accesibles á las valuaciones numéricas. *El trabajo realizado en la formación ó destrucción de un compuesto cualquiera puede apreciarse sabiendo la cantidad de calor que han cedido los elementos á los cuerpos exteriores durante la serie de transformaciones que experimentaron. Multiplicando esta cantidad por el equivalente mecánico del calor, el producto será la expresión exacta del trabajo de las afinidades, siempre que el fenómeno de la combinación no haya sido acompañado de ningún desenvolvimiento de trabajo externo, ni de comunicación de fuerza viva á cuerpos extraños*».

«Por último: no produciendo generalmente las acciones químicas otros efectos que *trabajo mecánico, electricidad, ó calor, y siendo conocidos el equivalente mecánico y el valor en calorías de*

una corriente eléctrica, el trabajo de las afinidades puede representarse siempre numéricamente. No se tiene, por tanto, necesidad de buscar á las combinaciones químicas otra causa que el *calor mismo*. Basta admitir que este preexiste en los elementos, de un modo análogo al calor de vaporización, para que puedan estudiarse todos estos fenómenos independientemente de la llamada fuerza de *afinidad*„.

He aquí las ideas expuestas hace treinta y tres años por el representante más genuino de la *teoría térmica de la afinidad* en su primer período de desenvolvimiento„.

Nosotros, aunque reconocemos el profundo saber y la gran autoridad del sábio químico francés SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, no admitimos estas ideas.

La *afinidad química* no es el calor, ni la luz, ni la electricidad, ni el magnetismo, ni la atracción newtoniana, porque se diferencia de todas estas manifestaciones particulares de la energía que poseen los cuerpos. Es muy posible que todas ellas no sean más que *modos de movimiento regidos por una ley general de caracter mecánico*, pero sin salirnos del terreno exclusivamente científico nos vemos obligados á admitir, á lo menos hasta ahora, como formas irreductibles de la *energía química*, á todos y cada uno de los diferentes cuerpos simples. La Filosofía positivista de que hace gala el sábio francés, no le autoriza para afirmar que la *actividad química de los cuerpos es el calor*.— Si comunicando *energía térmica* á un cuerpo simple pudiéramos convertirle en otro cualquiera, resultarían perfectamente justificadas sus palabras, pero falta la prueba experimental. El muy ilustre profesor italiano G. MAGNANINI, hábil experimentador y sábio Químico, que es de los que más se atreven á afirmar en este sentido, sólo dice *que la energía química pertenece probablemente á la misma especie que la calorífica* (1).

(1) „*“L' energia chimica appartiene molto probabilmente alla medesima specie del calore.*—Proff. Dott. G. MAGNANINI—Prolusione al corso di Chimica Generale letta il giorno XIII Gennaio nella R. Università di Messina, 1891.—Ibid. carta particular 1.º de Julio de 1893.—Mirándola (Móneda).

La fuerza química, estudiada en sus efectos, es proporcional á la masa activa y depende también de la naturaleza de las sustancias reaccionantes. Por esto ha sido necesario admitir ciertos coeficientes específicos, que son los que sirven para hacer el estudio profundo de las reacciones y para calcular el estado final.

El sábio profesor de Química en la Universidad de Lón-dres (University-College) W. RAMSAY, no hace aún mucho tiempo que nos decía lo siguiente: "Es muy probable que no exista más que una sola clase de energía, pero nos vemos obligados actualmente á reconocer muy diversas especies. Siendo m la masa, v la velocidad, f la fuerza, l la distancia, t la tensión superficial, s la superficie, p la presión, v el volúmen, s la entropía, T la temperatura, P el potencial eléctrico, C la capacidad eléctrica, Af la afinidad, y $At. w.$ (Atomic Weight) el peso atómico, he aquí las formas mas principales de la energía.

Energía cinética.	$\frac{1}{2} mv^2$
Energía del espacio.. . . .	?
" lineal	fl
" superficial.	ts
" de volúmen.. . . .	$p v$
" térmica. ,	ST
" eléctrica.. . . .	PC
" química.. . . .	$Af(At. w.)$

"Veis, por tanto, que cada especie de energía tiene dos factores. Yo pienso que los dos factores de la energía química son la afinidad y el peso atómico, pero no estoy seguro de ello."

La mayor parte de los Químicos y Físicos dicen que el universo se presta á una explicación mecánica, ó mejor cinética, pero yo no admito eso."

"Existen relaciones entre los diferentes factores de la energía; así, por ejemplo, m y f están íntimamente unidas, pero que pueda explicarse la una por la otra, yo no la creo."

"Considero la energía química como algo en sí, como algo específico. Será acaso posible encontrar relaciones entre la afinidad y otros factores de la energía de otra especie, por ejemplo, el calor,

pero hasta el presente no se ha conseguido esclarecer estas analogías y relaciones (1),

Nuestro inolvidable colega, profesor que fué de la Universidad Central, SR. CALDERON y ARANA, decía respecto á este punto lo siguiente:

“Reconócese que el calor, la electricidad, las acciones mecánicas, pueden traducir la virtualidad propia del fenómeno químico bajo el respecto de la ley general de la equivalencia; pero afirmase después que *la afinidad es una causa propia, peculiar: cuyos efectos pueden ser proporcionales á otros efectos, pero no lo son necesariamente*.” Y esta es en cierto modo la expresión de la verdad.

Pero sin entrar ahora en otro orden de consideraciones, consignaremos las ideas del antiguo y predilecto discípulo del ilustre BALARD, más tarde profesor de **Síntesis** en el Colegio de Francia, MARCELINO BERTHELOT, que es el más caracterizado de los sábios que sostienen actualmente, *que mediante las mediciones calorimétricas podemos valorar la fuerza de combinación*.

Considera este Químico la **afinidad** como *la resultante de las acciones, cualesquiera que sean, que mantienen unidas dos ó más substancias diferentes en una combinación homogénea*, esto es, dotada de propiedades físicas y químicas definidas, distintas de las que poseen los componentes simplemente mezclados é idénticas en todas las partes del compuesto, por pequeñas que estas sean.

Afirma que las cantidades de calor, desprendidas en el acto de reaccionar los cuerpos, *sirven para medir la suma de los trabajos físicos y químicos que se realizan simultáneamente* (2).

En las manifestaciones térmicas dependientes de *energías físicas* incluye BERTHELOT el calor desprendido ó absorbido al efectuarse los cambios de estado, las variaciones de volúmen y

(1) W. RAMSAY. — Profesor de Química en la Universidad de Londres (University College) carta particular del 22 de Junio de 1893. — Cower Street, W. C. — Londres.

(2) M. BERTHELOT. — *Essai de Mécanique Chimique fondée sur la thermochimie*, t. I, p. 1, 1879. Ibid. carta particular del 18 de Mayo de 1893.

de calor específico, de tensión de vapor y fluidez, de forma y estructura, etc., etc., de todas las substancias que intervienen en las reacciones.

Y los fenómenos *termoquímicos* los hace depender de transformaciones en el estado dinámico interno de los cuerpos reaccionantes, de los cambios de situación relativa de sus moléculas y átomos, y de la pérdida de fuerza viva que experimentan estas masas en el momento en que se precipitan unas sobre otras para formar nuevos compuestos.

El calor así producido es en parte comparable al que se desarrolla en el momento del choque entre dos cuerpos, tales como un martillo y el yunque sobre que percute.

Pero como además se modifican los movimientos de rotación, vibración, traslación, etc., de que se hallan dotadas las *masas químicas*, sus distancias relativas, su concatenación y acciones recíprocas, resulta que en la reacciones no se efectúa sólo un cambio de energía potencial en cinética calorífica, sino también la transformación de ciertos modos de movimiento en otros diferentes.

Y refiriendo, como vemos, las variaciones caloríficas observadas durante los fenómenos químicos á puras acciones mecánicas, ha formulado ciertos principios que resumiremos á continuación en pocas palabras.

El primero, que se denomina de los *Trabajos moleculares*, es el fundamento de toda la *Termoquímica*. Su enunciado es muy sencillo.

La cantidad de calor que se desprende en una reacción cualquiera es la medida de los trabajos químicos y físicos verificados en dicha reacción.

Este principio no puede demostrarse *á priori*; pero resulta comprobado experimentalmente, puesto que el calor desprendido en una reacción cualquiera es equivalente á la suma de los trabajos que es necesario realizar en sentido inverso para devolver á los cuerpos su estado primitivo. En efecto: si al combinarse el cloro con el hidrógeno y formar ácido clorhídrico se desprenden 22 calorías por cada 36 gramos de este gas, es nece-

sario emplear una cantidad de calor igual á las 22 calorías para devolver á los componentes su estado primitivo.

Pero como hemos dicho antes, es preciso distinguir en las reacciones *los trabajos físicos y los químicos*. Y para esto hace falta saber, no sólo la naturaleza y los pesos de los cuerpos reaccionantes, sino también el estado físico, los efectos mecánicos exteriores al sistema, y la temperatura exacta á la cual se opera el cambio.

El segundo principio, formulado también por M. BERTHELOT, que entraña, por decirlo así, las reglas á que están sometidos los procedimientos operatorios adoptados en los diversos casos que pueden ocurrir en la práctica de las determinaciones calorimétricas, es el llamado de la *equivalencia calorífica de las transformaciones químicas*.

Se ha denominado también *del estado inicial y final*, y su enunciado es el que exponemos á continuación:

Si un sistema de cuerpos simples ó compuestos, en determinadas condiciones, experimenta cambios físicos ó químicos capaces de conducirle á un nuevo estado, sin producir efectos mecánicos exteriores al sistema, la cantidad de calor absorbido ó desprendido á consecuencia de estos cambios, depende únicamente del estado inicial y del estado final, siendo la misma independientemente de la naturaleza y la série de los estados intermediarios.

De este modo resulta, dice BERTHOLET, que el calor desprendido en una reacción cualquiera es constante, así como la suma de los pesos de los elementos.

Para facilitar la comprensión de este principio podemos citar los ejemplos siguientes:

El metal *estaño* (Sn) al transformarse directamente en anhídrido estánnico (SnO_2) combinándose con el oxígeno desprende +135'8 calorías por cada 117'70 gramos del primer cuerpo y 32 del segundo.

Si formamos primero protóxido del mismo metal (SnO), se desprenden +68, cal 6, y transformando después este óxido en el anhídrido se desenvuelven + 67'2 calorías.

De donde,

$$68^{\text{cal}} + 67'2 = 135'8 \text{ calorías}$$

que son precisamente las producidas en la oxidación directa del mismo elemento.

El bióxido de nitrógeno (N_2O_2) uniéndose con dos átomos de oxígeno para formar peróxido del mismo cuerpo (N_2O_4) desprende 34 calorías por cada molécula-gramo del compuesto.

Si formamos primero anhídrido nitroso (N_2O) se desprenden 20 calorías por cada molécula de este cuerpo, y transformándole después en peróxido se desprenden nuevamente 14 calorías.

De donde la suma $20 + 14 = 34$ calorías, que son precisamente las producidas por la oxidación directa del óxido nítrico, sin pasar por el cuerpo intermediario anhídrido nitroso.

Luego vemos, que es la misma la cantidad de calor desprendido para llegar á un estado final idéntico. cualquiera que sea la naturaleza y la série de las reacciones intermediarias.

La demostración de este segundo principio resulta también de considerar, que si el calor desprendido en las diversas reacciones de un sistema representa la série de trabajos necesarios para reducirle á su estado primitivo, es indudable que se le puede aplicar el principio de la *Mecánica* denominado de las fuerzas vivas, según el cual, dados un cierto estado inicial y otro final, la suma de los trabajos que se realizan en la transformación debe ser siempre la misma, cualquiera que sea el camino recorrido para llegar á idéntico resultado.

Como simples corolarios del principio de la *equivalencia calorífica de los fenómenos químicos*, BERTHELOT ha formulado ocho reglas, enunciadas bajo forma teorematía, que sirven para efectuar las operaciones de calorimetría química, es decir, para la medida y comparación de las cantidades de calor desprendido en los fenómenos más generales que estudia esta ciencia, como son las combinaciones y descomposiciones, las sustituciones, las reacciones directas é indirectas, las rápidas y lentas, la formación de las sales sólidas y disueltas, las de los compuestos orgánicos, y, por fin, las que corresponden á las metamorfosis de la materia en los seres vivos.

Estos ocho principios son un valioso resumen de las bases del cálculo del calor desarrollado en las reacciones. Y admitiendo los partidarios de la *teoría termoquímica de la afinidad*, la correlación entre el trabajo mo-

lecular y el calor desarrollado en una reacción cualquiera, resulta que en los teoremas á que hacemos referencia, se apoya la explicación del sinnúmero de maravillosos fenómenos ó manifestaciones de la energía que encierran todos los seres del mundo físico.

Vamos, pues, á exponerlos, en razón á la trascendental importancia que han tenido en la ciencia, de la manera más breve y sencilla que nos sea posible.

TEOREMA I.—De la reversibilidad del calor de combinación.

El calor absorbido en la descomposición de un cuerpo es precisamente igual al desprendido en su formación.

Entre las numerosas aplicaciones que cita BERTHELOT de este teorema, están la medida del trabajo químico realizado por las energías calorífica, eléctrica y luminosa en sus diferentes formas.

Para descomponer, por ejemplo, el agua mediante la electricidad, cualquiera que sea la forma en que se emplee, es preciso efectuar un trabajo que se mide valorando el calor desprendido en el momento de unirse los elementos. Si es de 69 calorías (kilogramos) por cada 18 gramos, este será también el trabajo de la energía eléctrica al descomponer el cuerpo.

Pero es de advertir, que si del calor de combinación, ó el número de calorías correspondientes á una reacción química, quisiéramos deducir el número de *Volt-Amperes* necesarios en la práctica para su descomposición, nos equivocáramos casi siempre. Y asimismo BRAUN ha comprobado, que ciertas combinaciones mercuriales desarrollan seis veces más electricidad que la correspondiente á su calor químico (1).

TEOREMA II.—De las transformaciones simultáneas.

La cantidad de calor desprendido en una serie de transformaciones físicas y químicas realizadas simultáneamente es la suma de las que corresponden á cada transformación aislada.

Sea, por ejemplo, la formación del cloruro de calcio. Este cuerpo se puede preparar, al estado de solución diluida, de dos maneras diferentes.

1.^a—De una parte se combina la cal viva con el agua como representa la igualdad



y en esta reacción se desprenden + 15 calorías. Se disuelve enseguida el hidrato cálcico resultante en el agua (50 litros), y la reacción desarrolla 3 calorías.

Y por último: se neutraliza el agua de cal por el ácido clorhídrico (72 gramos en 4 litros de agua), y esta reacción desprende + 28 calorías. Luego la formación del cloruro cálcico disuelto, operando á la temperatura de 16 grados —común á todas las experiencias— desprende $15 + 3 + 28 = + 46$ calorías.

(1) G. A. HAGEMANN.—*Veber die Energie und ihre Uuwandlungen.*—Berlin, 1892.

2.^a— Si ahora ponemos en presencia de una sola vez los mismos pesos de cal viva, ácido clorhídrico y agua, empleados en las experiencias precedentes, el calor desprendido (operando también á 16°) será igual á + 46 calorías.

TEOREMA III.— De los dos estados iniciales diferentes y el mismo final.

Si se realizan dos series de transformaciones partiendo de dos estados iniciales distintos para llegar al mismo final, la diferencia entre las cantidades de calor desprendido en los dos casos será precisamente la cantidad que pierde ó absorbe cuando se pasa de uno de los estados iniciales al otro.

Este teorema le aplica BERTHELOT á la medida del calor desprendido por la unión del agua con los *anhidridos*, los *anhidróxidos* y las *anhidrosales*, cuando forman hidratos definidos. Y se aplica también á la medida del calor que desarrolla un gas al disolverse en el agua, y el de transformación de dos cuerpos insolubles en este líquido cuando se descomponen por un agente capaz de reducirlos á un estado final idéntico.

Un ejemplo muy sencillo aclarará el enunciado de este teorema.

Sabiendo el calor desarrollado en las oxidaciones producidas por el oxígeno normal y el ozono, reaccionando con una misma substancia en condiciones idénticas, se puede determinar el calor absorbido por el primer elemento (oxígeno) al pasar al segundo estado (ozono).

Haciendo actuar cada uno de estos cuerpos sobre una solución diluída de ácido arsenioso, de modo que se produzca ácido orthoarsénico en idénticas condiciones de temperatura y dilución, la experiencia enseña que por cada 24 gramos de ozono $\left(\frac{1}{2} P_m\right)$ se desprenden +34 calorías, y

con el oxígeno 19'6. Hallando ahora la diferencia entre estas dos cantidades, resulta igual á 14'4; y, por tanto, los 24 gramos de ozono al convertirse en igual cantidad de oxígeno desprenden esta misma cantidad de calor.

En este caso los dos estados iniciales diferentes, son: uno, ozono y ácido arsenioso, y el otro oxígeno y el mismo cuerpo. El estado final idéntico es ácido orthoarsénico.

TEOREMA IV.— De los dos estados finales diferentes y el mismo inicial.

Si se realizan dos series de transformaciones partiendo del mismo estado inicial para llegar á dos finales distintos, la diferencia entre las cantidades de calor desprendido en los dos casos es precisamente el que se absorbe ó pierde al pasar de un estado final al otro.

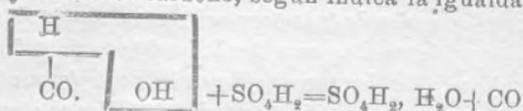
Este teorema es de una aplicación continua en las experiencias calorimétricas. Con él se puede, por ejemplo, determinar el calor de formación sintética del ácido fórmico, sabiendo el calor desprendido en su descomposición mediante el ácido sulfúrico concentrado.

Las operaciones que es preciso realizar son muy fáciles de comprender.

1.^{er} ciclo.— Se mezcla el ácido sulfúrico con agua y se desprenderá una cantidad de calor igual á C. Después se adiciona el ácido fórmico y se desprenderá una nueva cantidad c. Así obtendremos una mezcla de los tres

cueros sin ningún cambio químico, y el estado final será, agua, ácido sulfúrico y fórmico.

2.º ciclo.—Se mezclan en un aparato apropiado cantidades iguales á las anteriormente empleadas de ácido fórmico puro y ácido sulfúrico concentrado. En este caso se producirá la descomposición del ácido fórmico en agua y óxido de carbono, según indica la igualdad



desprendiéndose C' calorías.

Se mezclan después estos productos con igual cantidad de agua que la empleada para disolver las sustancias en el primer ciclo, y se desprenderá una nueva cantidad de calor = C''.

El estado final es ahora, agua, ácido sulfúrico y los productos de descomposición del ácido fórmico.

Luego, según el principio de que estamos tratando, la diferencia entre las cantidades de calor desarrolladas en el primer ciclo y las del segundo expresa el calor X desprendido en la descomposición del ácido fórmico en agua y óxido de carbono, que es precisamente el que corresponde á su formación. La expresión algebraica en este caso es

$$X = C' + C'' - (C + c).$$

TEOREMA V.—De las sustituciones.

Si un cuerpo sustituye á otro en un compuesto, el calor desprendido por la sustitución (C_s) es precisamente la diferencia entre el calor de formación directa del nuevo compuesto (C_n) y el que corresponde al primitivo (C_p).

Así tendremos la fórmula

$$C_s = C_n - C_p \quad (a)$$

Este teorema puede aplicarse á las determinaciones calorimétricas en las sustituciones recíprocas de los metales, los metalóides, las bases, los ácidos, etc.

El calor de sustitución es siempre menor que el del nuevo cuerpo, salvo en el caso de ser el cuerpo primitivo un compuesto endotérmico, porque entonces al descomponerse desprenderá calor en vez de absorberlo.

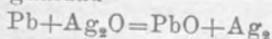
En este caso la fórmula (a) se convierte en

$$C_s = C_n + C_p \quad (b)$$

de donde la general será la siguiente:

$$C_s = C_n \pm C_p \quad (1)$$

Si tratásemos de averiguar el calor de sustitución de la plata por el plomo, según indica la igualdad



siendo 51 calorías el calor de formación directa del nuevo cuerpo C_n = PbO, y 7 calorías las del primitivo C_p = Ag₂O, tendríamos susti-

(1) Estas fórmulas tan sencillas, que nosotros empleamos, son la expresión abreviada, pero exacta, de las ideas de BERTHELOT.

tuyendo en la fórmula (a) los términos C_n y C_p por sus valores, el calor de sustitución (C_s).

En efecto,

$$C_s = 51 - 7 = +44 \text{ cal.}$$

El número de las calorías desprendidas al originarse mediante sustitución el óxido de plomo, es inferior al que corresponde á su génesis directa, porque el óxido de plata para descomponerse y ceder su oxígeno necesita absorber las 7 calorías que desprendió al formarse, que son precisamente las que constituyen la diferencia.

Pero si este compuesto fuese *endotérmico*, es claro que el calor de sustitución sería mayor que el de formación directa. Esto es lo que sucede, por ejemplo, cuando se forma ácido clorhídrico mediante la descomposición del ácido iodhídrico por el cloro, en cuyo caso el calor de sustitución es 28.2 y el de formación directa 22 calorías. Este exceso es precisamente el calor absorbido por el ácido IH al formarse, y que tiene que perder al descomponerse.

TEOREMA VI.—De las reacciones indirectas.

Si un compuesto cede uno de sus elementos á otro cuerpo, el calor desprendido por la reacción es la diferencia entre el que se produce al formarse el primitivo compuesto mediante el elemento libre y el que corresponde á la formación del nuevo mediante el mismo elemento libre.

Este teorema se aplica á las determinaciones calorimétricas en las oxidaciones, hidrogenaciones, cloruraciones, etc., y también al estudio de las materias explosivas, al de las reacciones metalúrgicas, y á otras no menos importantes.

Si llamamos C al calor de *reacción*, C_p al calor desprendido por el *cuerpo primitivo* al formarse con el elemento libre, y C_n al que corresponde á la formación del *nuevo compuesto* mediante el mismo elemento libre, tendremos que

$$C_r = C_n - C_p$$

Si quisiéramos determinar, por ejemplo, el calor (C_r) que se produce en la reducción del óxido cúprico por el carbono, el cálculo es muy sencillo.

Siendo el calor de combinación del carbono amorfo y el oxígeno libre igual á + 97 calorías = C_n y el calor de oxidación de $2Cu = 76.8 \text{ cal} = C_p$, el calor de reacción sería igual á $20,^{cal}2$.

En efecto,

$$C = 97 - 76,^{cal}8 = 20,2 \text{ calorías}$$

La diferencia entre 97 cal. que se desprenden en la formación directa de 44 gramos de gas carbónico mediante el carbono amorfo y el oxígeno libre y las $20,^{cal}2$ que ahora sólo se producen mediante la reducción del óxido de cobre, son precisamente las 76,8 que perdió el óxido al formarse y que ahora absorbe al descomponerse. Estas $76,^{cal}8$ más las $20,2$ que se desprenden, suman las 97 cal. correspondientes á los 44 gramos de gas carbónico.

En el caso precedente el calor de formación indirecta del anhídrido carbónico es menor que cuando se produce directamente, pero puede suceder también que el primero sea mayor.

Así el carbono ardiendo en el protóxido de nitrógeno desarrolla más calor que en el oxígeno.

Esta diferencia se debe á que el cuerpo que cede el oxígeno es endotérmico, y el calor que absorbe al formarse se desprende al descomponerse sumándose con el de combustión del carbono.

De modo que la fórmula será en este caso

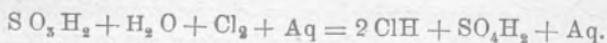
$$C_r = C_n + C_p$$

y la general,

$$C_r = C_n \pm C_p$$

Si tratásemos de determinar el calor de reacción al oxidarse el ácido sulfuroso y convertirse en ácido sulfúrico diluido mediante el oxígeno puro, el caso, aunque más complejo, es muy claro.

La oxidación del ácido sulfuroso puede producirse indirectamente valiéndonos de una corriente de cloro, que descompone el agua con formación de ácido clorhídrico y sulfúrico diluidos, como representa la igualdad siguiente:



Esta reacción, según Thomsen, desprende + 73,^{cal6} y el oxígeno procede del agua (H₂O) en cuya formación se han desarrollado + 69^{cal} por cada doble equivalente (P^m), las cuales deben ser absorbidas al descomponerse por el cloro; pero como este cuerpo forma con su hidrógeno dos moléculas de ácido clorhídrico disuelto que desprenden + 78'6 calorías, la diferencia entre estas dos cantidades de calor será + 9'6 cal.

En efecto:

$$73,^{cal6} - 69 = + 9'6 \text{ cal.}$$

De donde resulta, que por cada átomo de oxígeno que cede el agua á un cuerpo oxidable mediante la acción del cloro se desprenden + 9'6 cal.

Luego el calor medido por Thomsen es una suma del que corresponde á la oxidación del ácido sulfúrico, más estas nueve calorías, y el verdadero es, por tanto, igual á 73,^{cal9} - 9'6 = 64,^{cal30}.

TEOREMA VII.—De las reacciones incompletas.

Siendo C el calor producido por dos cuerpos que se combinan parcialmente, C_m el que se desprende disolviendo enseguida la mezcla de los productos de la combinación y los cuerpos libres, C_p y C'_p el que se desarrolla cuando se disuelven separadamente los primitivos cuerpos, y c el que se produce cuando se mezclan estas dos últimas soluciones diluidas, que deben estar formadas por una cantidad de agua igual á la que fué empleada para disolver la mezcla de los productos de reacción, tendremos que el calor X desprendido por la combinación efectiva de los dos cuerpos primitivos, permaneciendo al compuesto resultante en solución, será

$$X = C + C_m - (C_p + C'_p + c)$$

cuya fórmula expresa, que hay que restar del calor de combinación, su-

mado con el que corresponde á la disolución de la mezcla de los productos combinados y libres, el que se produce al disolver los dos componentes libres, y el que se desarrolla al unir las soluciones de éstos.

Este teorema es el que BERTHELOT ha aplicado al estudio de las descomposiciones explosivas, casi siempre incompletas, y á la medida del calor de formación de los compuestos formados por los alcoholes é hidrocarburos con los ácidos, y, en una palabra á todos los casos en que se emplea un exceso de los componentes.

Se puede poner por caso la determinación del calor producido al formarse el ácido sulfovínico, que corresponde á una molécula-gramo de ácido sulfúrico.

Para esto se hacen actuar 3^{er}°980 de alcohol absoluto sobre 8^{er}°7075 de ácido sulfúrico concentrado, cuya reacción desprende + 662°15 pequeñas calorías (Grm.-Gd)=C.

Se mezcla el producto con 500 gr. de agua y así obtendremos el calor de disolución de los cuerpos combinados y libres (C_m) = +786°63 grm.-grd.

De donde $C + C_m = 662°15 + 786°63 = 1448°78$ (Gramo-grados).

Ahora se disuelven 8^{er}°7075 del mismo ácido sulfúrico en 500 gramos de agua y esta solución desprende 1450°3 cal.=C_p.

Se adicionan á este líquido 3^{er}°98 de alcohol absoluto, y se producirá un desprendimiento de 219°45 (grm.-grd.)=C_p + c.

De donde $C_p + C'_p + c = 1669°75$ pequeñas calorías. Y ahora aplicando la fórmula, el calor de combinación efectiva del alcohol y ácido sulfúrico será

$X = 1448°78 - 1669°75 = - 220°97$ (Grm-Grd) que son próximamente las - 221 calorías que calcula BERTHELOT.

Analizando el líquido resulta que 4^{er}°422 de ácido sulfúrico se hallan realmente combinados con el alcohol formando el éter monoetilsulfúrico.

De lo cual se deduce, que 98 gramos (molécula-gramo) de ácido sulfúrico combinándose con el alcohol absorberían 4°9 (kilo-grados)

TEOREMA VIII.—De las transformaciones lentas

El calor desprendido en una reacción lenta es la diferencia entre las cantidades de calor desarrollado cuando se llevan á un estado final idéntico, mediante un mismo reactivo, el sistema de los componentes y el de los productos de la reacción.

Este principio se ha aplicado al estudio profundo de las reacciones de los éteres.—Y en *Química Mineral* para apreciar los cambios que experimentan los precipitados en el seno de los líquidos en que se han formado, las variaciones que sufren los cuerpos llamados templados, y la descomposición de ciertas sales poco estables en las condiciones normales de presión y temperatura.

Sea, por ejemplo, la formación del éter oxálico. Este compuesto se produce por el simple contacto del alcohol y el ácido cristalizado, pero exige algunos años para llegar á su término. Se puede, no obstante, me-

dir el calor desarrollado por la unión de los dos cuerpos, y de este modo seguir paso á paso los progresos de la eterificación. Para esto basta descomponer el eter oxálico por la potasa, y siendo conocidos el calor desprendido por la reacción del álcali sobre el ácido oxálico y el de solución de este último cuerpo, restando la suma de estas dos cantidades del calor desarrollado por la potasa sobre el éter, se obtiene el calor correspondiente á la porción que existe en el momento en que se opera.

Estos son los principios sobre que reposa, según BERTHELOT, toda la *Dinámica Química*, considerada como una parte de la *Mecánica* que tiene por objeto determinar las condiciones generales que presiden á toda combinación y descomposición.

El examen profundo y minucioso hecho por BERTHELOT de un número considerabilísimo de experiencias calorimétricas realizadas por varias generaciones de sábios, y por él mismo, le condujo al descubrimiento de un nuevo principio que reduce la previsión de todo fenómeno químico al conocimiento del calor desprendido por las transformaciones, y al de la estabilidad propia de cada compuesto (1).

Cualesquiera que sean, dice, los cuerpos y las condiciones en que se realicen los cambios, estos resultan siempre determinados, de una parte por la tendencia general á la conservación del tipo molecular, y de otra por la que tienen hácia el sistema que responde al *máximum* de calor desprendido.

Porque si bien es cierto que esta última tendencia ofrece ciertas relaciones con el modo de actuar más ó menos rápido, y con la temperatura inicial á que se verifica el cambio, no son susceptibles estas relaciones de una gran generalización.

Se observa que la estabilidad de un sistema es tanto mayor cuanto más elevada es la fracción de energía que ha perdido en el momento del cambio.

Los hiposulfitos son más estables que los hidrosulfitos, por que el ácido hidrosulfuroso al cambiarse en sulfuroso pierde + 20'6 kilogramos.

En las *síntesis totales ó parciales* se ha comprobado, que se realizan siempre aquellas que corresponden, en las condiciones en que se opera, *al máximum térmico*.

(1) M. BERTHELOT.—*Essai de Mécanique Chimique*. t. II, p. 756.

En las *dobles descomposiciones* basta, para que una sea posible, que la *suma total de las diversas reacciones químicas efectuadas simultáneamente sea una cantidad positiva ó un desprendimiento de calor*.

En las *sustituciones* se nota constantemente, que un cuerpo separa á otro de un compuesto, *siempre que la formación del nuevo cuerpo responda al más fuerte desprendimiento de calor*.

Los cambios producidos en las diferentes sustancias á causa de su *condensación molecular*, como por ejemplo la transformación del acetileno en bencina al rojo sombra, la del amileno en diamileno, la del estirolo, el terebenteno y otros carburos en sus polimeros, la del cloral ordinario en insoluble, la del ácido cianico en ciamélida, etc., *todos estos fenómenos y sus recíprocos se hallan sometidos á la misma ley térmica*.

Y por último: las reacciones atribuidas antes á causas especiales, como *las afinidades predisponentes, estado naciente, movimientos comunicados, acciones de presencia*, etc., etc., se pueden explicar fácilmente por la misma ley.

Luego estamos autorizados, dice BERTHELOT, para afirmar que el conjunto de acciones químicas de los cuerpos se reduce á *una sola regla de estática molecular*, considerando á esta parte de la *mecánica química* como la encargada de dar á conocer los sistemas estables, las reacciones posibles, y las forzosas en determinadas circunstancias físicas.

Esta regla es el principio del **trabajo máximo**, cuyo enunciado es sencillísimo y de muy fácil comprensión.

Todo cambio químico realizable sin la intervención de una energía extraña, tiende siempre hácia la producción del cuerpo ó sistema de cuerpos que desprende más calor.

Así, por ejemplo, el hidrógeno y el oxígeno pueden formar dos combinaciones: una que tiene por fórmula H_2O (agua) y otra H_2O_2 (agua oxigenada). En la primera reacción el sistema pierde 69 calorías por cada-molécula-gramo del compuesto resultante en estado de vapor, y en la segunda sólo 46'6.

Luego según el principio del trabajo máximo es el primer compuesto el que se origina en la reacción directa de los dos

elementos citados. Además, para producirse el segundo cuerpo á partir del agua y del oxígeno necesita el sistema absorber calor, y, por tanto, hace falta la intervención de una energía extraña, tal como la llamada química de ciertas reacciones previas ó simultáneas (formación directa del bióxido de bario seguida de la reacción de este cuerpo sobre el ácido clorhídrico), ó bien la energía eléctrica (transformación del oxígeno en ozono, en éter ozonado, y después en agua oxigenada).

Este es el sentido en que debe interpretarse el citado principio, objeto en estos últimos años de las más vivas controversias, y que ha sido sometido por RATHKE á una crítica profunda y minuciosa (1).

Pero el principio del *trabajo máximo* que hemos consignado, regula sólo la *posibilidad* de las reacciones, y no su *necesidad*; y como esto depende de ciertas condiciones muy sencillas, las resume BERTHELOT en los siguientes términos:

Toda reacción química realizable sin el concurso de un trabajo preliminar, y sin la intervención de una energía extraña, se produce necesariamente si se desprende calor. (Teorema de la necesidad de las reacciones).

Estos principios han venido, como vemos, á sustituir en la ciencia á las leyes de BERTHOLLET, insuficientes para la previsión de los fenómenos químicos; pero desgraciadamente tampoco tienen el grado de generalidad é importancia que se les ha concedido durante algunos años.

Se encuentran actualmente la *teoría térmica* de BERTHELOT en el mismo estado que la *electroquímica* de BERZELIUS en el momento en que se descubrieron los *fenómenos metalépsicos*.

Pero de todos modos es innegable, que los trabajos de BERTHELOT al enlazar íntimamente la Química, por un lado con la Física y la Mecánica, y por otro con la Biología, señalan en la historia de la ciencia un período de verdadero progreso.

En la actualidad es muy reducido el número de los partidarios de estas ideas, si bien cuentan todavía con ilustres y entusiastas defensores.

(1) Sobre los principios de la Termoquímica y su empleo.—Halle, 1885.

El sabio profesor de Química Mineral en la Facultad de Ciencias de París MR. ALFREDO DITTE, en carta particular del 29 de Mayo de 1893 nos decía lo siguiente:

.....Soy partidario decidido de la doctrina termoquímica, porque estoy convencido de que las cantidades de calor que intervienen en las reacciones, los fenómenos de disociación y de los equilibrios, nos permiten explicar todos los cambios, definir la afinidad, y medir sus efectos.

.....No doy valor alguno á las fórmulas de constitución, ni á los radicales ficticios que figuran en ellas, ni á las numerosas hipótesis que se imaginan para establecerlas.

.....Estoy absolutamente al lado de las ideas acerca de la afinidad expuestas en los trabajos de mi sabio maestro ENRIQUE SAINTE-CLAIRE DEVILLE, y de las consignadas en la bella obra de MR. BERTHELOT titulada **Ensayo de Mecánica química** (1).

Contestando á ciertas observaciones de carácter práctico hechas por nosotros á temperaturas altas, y á las cuales se inyectan la mayor parte, casi todas las reacciones de la Química Mineral, nos escribe diciendo.

.....En las reacciones efectuadas en el seno de las materias fundidas, es cierto que faltan los datos térmicos para hacer el cálculo exacto, por causa de que no se conocen los calores de fusión, ni el cambio del calor de formación con la temperatura; pero creemos que los números encontrados mediante el cálculo calorimétrico en las reacciones que me habeis dado á conocer (refiriéndonos á los cuerpos en el estado sólido, en solución y disociados) pueden servir para prever el sentido del cambio; y cuando nos hallamos en presencia de cantidades positivas muy pequeñas, como ahora sucede, debemos admitir la existencia de fenómenos de equilibrio, como he manifestado en mi artículo de la *Revue Scientifique* del 19 de Diciembre de 1891, titulado "*Les réactions thermiquement indifférentes*," (2).

(1) ALFRED DITTE.—Carta particular de 29 de Mayo de 1893.—Faculté de Sciences.—Laboratoire de Chimie. Minerale.—Rue Michelet, 3.—Paris.

(2) ALFRED DITTE.—Carta particular del 7 de Junio de 1893.

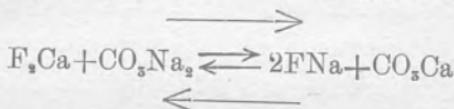
Algunas de las reacciones á que se refiere nuestro amigo y sabio colega MR. DITTE, son las que á continuación exponemos.

A la temperatura de fusión de cloruro de sódio, empleado como líquido disolvente, hemos comprobado en nuestro laboratorio que el fluoruro de cálcio reacciona con el carbonato sódico como indica la igualdad



Pero esta reacción siendo contraria á los principios establecidos por TESSIE DU MOTAY y los estudios de BOTHE para la obtención de la sosa con los fluoruros alcalinos, resulta que á temperaturas diferentes las reacciones son inversas. De modo, que haciendo uso del signo de reversibilidad de VAN 'T HOFF, tenemos

A la temperatura de fusión del ClNa.

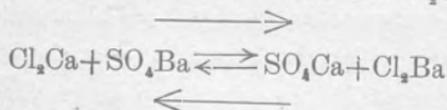


A la temperatura de ebullición del agua

Si empleamos el cloruro de calcio fundido como disolvente del sulfato de bario, se produce un líquido claro, aunque se empleen grandes cantidades de este último cuerpo.

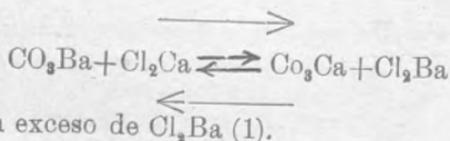
La reacción que se efectúa es la siguiente:

A la temperatura de fusión del Cl₂Ca



A la temperatura ordinaria en el agua

El carbonato de bario disuelto en cloruro cálcico fundido produce



disueltos en un exceso de Cl₂Ba (1).

(1) Se ha dicho por algunos que esta inversión de las reacciones á que nos referimos, producidas á temperaturas elevadas, no puede considerarse como argumento en contra del *principio del trabajo máximo* puesto que dichas transformaciones necesitan

Y como estas reacciones no son un caso particular, sino que como hemos comprobado, la mayoría, casi todas las de la Química Mineral se invierten operando á temperaturas altas, es evidente que el *principio del trabajo máximo* no tiene el caracter de generalidad que se le había atribuido antes, y si quisiéramos conservar le habría que admitir otro que denominaríamos del *trabajo mínimo*.

Mas bien parece confirmarse la *teoría del punto de transición* de VAN'T HOFF y su *principio del equilibrio móvil*, según el cual á la temperatura ordinaria las reacciones tienden hácia el sistema que desprende calor, y por el contrario á temperaturas elevadas; siendo de este modo los fenómenos químicos comparables á los cambios de estado físico, en los cuales se verifica, á partir de una cierta temperatura ó *punto fijo de transición*, que los cuerpos absorben ó desprenden calor segun que se eleve ó descienda la temperatura.

Por otra parte no se comprende, si admitimos que la reducción de un compuesto está determinada por la condición exotérmica del fenómeno, que á la misma presión y temperatura puedan producirse dos reacciones inversas, como, por ejemplo, la reducción del óxido de hierro por el hidrógeno y la descomposición del vapor de agua por el hierro; porque si la primera tiene lugar con desprendimiento de calor, la segunda en las mismas circunstancias físicas se efectúa necesariamente con absorción.

Vemos, por tanto, que las transformaciones químicas en estas condiciones de reversibilidad no pueden tener lugar en manera alguna porque se desprenda ó no calor.

Además, si se acepta la analogía que presentan las reacciones limitadas con los cambios de estado físico, y se parte de la idea

para su realización que intervenga el calor, y estan, por consiguiente, fuera de las condiciones expresadas por el citado principio.—Los que así discurren no han pensado en que admitiendo el principio como cierto *sólo para las reacciones que se efectúan sin el concurso de una energía extraña* no tiene aplicación en caso alguno, puesto que *al cero absoluto no hay reacciones practicamente posibles, y á cualquiera otra temperatura interviene el calor*. Y tampoco es aplicable el principio referente á las reacciones limitadas, porque *la transformación de las substancias reaccionantes es total* en la mayor parte de los casos,

á priori que las primeras tienden siempre hácia el sistema que desprende el máximum de calor, es preciso admitir que los últimos se producen siempre en el mismo sentido, y entonces la vaporización de los líquidos y la fusión de los sólidos son fenómenos inexplicables (1).

El ilustre profesor de Química de la Escuela Politécnica de Porto A. FERREIRA DA SILVA, Miembro de la Academia Real de Ciencias de Lisboa, no hace aún mucho tiempo nos decía, que á pesar de las críticas de los sabios ingleses y alemanes, la teoría mecánica de la *afinidad* propuesta por M. BERTHELOT, aun siendo provisional como lo son todas, representa actualmente lo que hay de mejor en el dominio científico.

Nosotros también creemos como el sábio Químico lusitano, que los trabajos de BERTHELOT señalan un período de gran progreso en la ciencia química; pero es innegable que hay fenómenos que no pueden explicarse mediante *el principio del trabajo máximo*, resumen ó síntesis de sus valiosas experiencias.

Es ciertísimo que explica un gran número de reacciones, pero continuando el estudio de los fenómenos se han encontrado numerosas excepciones. Se ha observado, por ejemplo, que la neutralización de un ácido más debil desarrolla mayor cantidad de calor que la de otro más fuerte por el cual aquél es desalojado total ó parcialmente de sus combinaciones, efectuándose los cambios en sentido opuesto al principio del trabajo máximo: es decir, *con absorción de calor* (2).

Si admitimos, pues, que la mayor entonación térmica es el signo de la mayor *afinidad*, es preciso admitir también el absur-

(1) Moutier.—*Encyclopédie Chimique par MR. FREMY*, t. I, Fasc. 2.º, pág. 389. —1882 París.

(2) Ordenados los ácidos según sus calores de neutralización cada vez más pequeños, referidos á dos equivalentes de sosa, resulta la siguiente série: 1.º Acido fluorhídrico.—2.º Ac. sulfúrico.—3.º Ac. selénico.—4.º Ac. hipofosfórico.—5.º Ac. dicloracético.—6.º Ac. sulfuroso.—7.º Ac. metafosfórico.—8.º Ac. monocloracético.—9.º Ac. fosforoso.—10 Ac. oxálico.—11 Ac. perclórico....., y en los lugares 17 y 19 los ácidos *nítrico* y *clorhídrico*, que evidentemente desalojan de sus combinaciones salinas á la mayor parte de los anteriores.—J. THOMSEN.—*Therm. Unters.* pág. 97 y siguientes.

do, que la neutralización de los ácidos y las bases, y en particular la formación de las sales en las soluciones diluidas no es el resultado de la *afinidad química*.

Es un hecho comprobado por la experiencia, que aun teniendo el ácido sulfúrico un calor de neutralización mayor que el ácido clorhídrico, este último le quita la base en totalidad, ó en parte, según las cantidades respectivas de estos cuerpos y las circunstancias exteriores.

Vemos, por tanto, que si no atendiésemos más que á la *tonalidad térmica positiva ó negativa*, despreciaríamos ciertas influencias que tienen grande importancia en las reacciones químicas.

Las transformaciones de las sales y las combinaciones análogas entre compuestos básicos y ácidos están sometidas á la influencia de las masas en presencia, y á la de los productos de su reacción.

En un sinnúmero de casos se ha demostrado, que se produce un equilibrio á cierta temperatura entre reacciones opuestas, y no una sola determinada. No se puede, por tanto, sostener que sólo se producen los cambios en el sentido *del calor de las afinidades*, pues sucede frecuentemente que el ácido dotado del calor de neutralización más débil subtrae al más fuerte la porción mayor de la base al mezclar las soluciones.

Se ha demostrado además por THOMSEN, que la diferencia de los calores de neutralización de dos ácidos es próximamente la misma, cualquiera que sea la base que la produzca, y asimismo que la de dos bases es independiente de la naturaleza del ácido neutralizante.

Un ácido cualquiera neutralizado por el doble equivalente de sosa, da próximamente 640 calorías más que por la cantidad equivalente de barita.—Y el ácido sulfúrico produce siempre un exceso de 3530 calorías con relación á las porciones equivalentes de los ácidos clorhídrico, nítrico, dithiónico y sulfovínico.

De donde resulta, que el calor de neutralización producido en la génesis de una sal (al unirse los ácidos con las bases) se

presenta como la suma de dos tonalidades térmicas, de las cuales una depende exclusivamente de la naturaleza del ácido, y la otra de la que es propia de la base.

El calor de la combinación es, por tanto, la suma de las cantidades que corresponden á los cambios de estado determinados en cada substancia que se combina, y no depende de su acción recíproca: es decir, *de la atracción ó afinidad de una para otra.*

Las investigaciones de W. OSTWALD acerca de los cambios de volumen (contracciones y dilataciones) experimentados por los ácidos y las bases al combinarse, cuando estos cuerpos se hallan disueltos, de modo que la solución de una molécula-gramo pese un kilogramo, demuestran *que para dos bases distintas se encuentra siempre una diferencia constante, cualquiera que sea el ácido que ellas neutralicen.*—Y asimismo, *que la diferencia de las dilataciones resultantes de la neutralización de dos ácidos es independiente de la naturaleza de la base.*

Los estudios hechos por el mismo sabio alemán respecto á los cambios de los *índices de refracción*; los efectuados por RAOULT acerca de *los puntos de congelación de las disoluciones salinas*; los de *ebullición* realizados por BECKMAN; los de la *conductibilidad electrolítica*, etc., etc., prueban que las transformaciones de los cuerpos al reaccionar entre sí, no dependen más que de la naturaleza propia del grupo positivo y negativo, y no de la fuerza llamada *afinidad* (considerada como una atracción recíproca entre los cuerpos), la cual no ejerce otra influencia en estos cambios, como dice LOTARIO MEYER, que *la producida por la chispa que inflama un depósito de pólvora, ó por una rueda de un reloj que permite al peso poner en movimiento el martillo que percute sobre la campana* (1).

De otro modo no se comprendería como el ácido clorhídrico, por ejemplo, contribuye siempre con la misma tonalidad térmi-

(1) LOTHAR MEYER.—*Die bisherige Entwicklung der Affinitätslehre.* Separat Abdruck aus "Zeitschrift für physikalische Chemie," 1. 3.—Leipzig. 1887.—y *Grundlagen der Thermochimie.* Besonderer Abdruck aus den Ann. der Chem. 218 B.

ca al formar una sal, ora que se combine con la sosa, ora con la barita.

El principio del trabajo máximo es evidente que tampoco puede recibir aplicaciones á las reacciones reversibles —Con gran frecuencia sucede, que dos transformaciones inversas, una de entonación térmica positiva y otra negativa se producen á la misma temperatura, con solo variar las cantidades de los cuerpos reaccionantes, y en este caso vemos que el *máximun térmico* no es la causa determinante de la reacción: sus leyes son otras muy diferentes (1).

En resumen: creemos necesario una análisis más profunda de las energías físicas y químicas que concurren á formar, según BERTELOT, *la resultante llamada afinidad*, para ver de reducirla á sus *componentes* más sencillas y poder demostrar la manera como se unen, y si actúan ó no en el mismo sentido en las diferentes series de acciones que constituyen los fenómenos químicos.

Los resultados calorimétricos representan hasta ahora, en la mayoría de los casos, un conjunto de acciones mal definidas. Y la prueba está, en que las experiencias realizadas para determinar la ley de la variación de la energía térmica en los diferentes grupos naturales de cuerpos, relacionándola con las masas químicas correspondientes, no han conducido á resultado alguno satisfactorio. Véanse sino los trabajos de J. THOMSEN, y los del mismo BERTHELOT efectuados en este sentido, y resultará comprobado nuestro aserto (2).

Sustentan ideas análogas en el fondo, si no hemos interpretado mal sus escritos, los ilustres profesores de las Universidades de Madrid y Barcelona Sres. CALDERON ARANA (3) y MASCAREÑAS HERNANDEZ (4).

(1) Véase *Equilibrios químicos*.

(2) *Los fenómenos de la afinidad según los múltiplos de una cantidad constante* por J. THOMSEN.—Ann. de Chim. et de Phys (4) t. XXVII y *Relaciones generales entre la masa química de los elementos y su calor de combinación* por M. BERTHELOT.—Revue Scientifique 10 de Julio de 1890.—París.

(3) Véase *Discurso inaugural de la Universidad de Madrid*.—Curso de 1892 á 93, pág. 70-73.

(4) *Introducción al estudio de la Química*, Lec. VI, pág. 72.

Y en el mismo sentido nos han manifestado particularmente su sabia opinión, RODRIGUEZ CARRACIDO de Madrid, UGO SCHIFF de Florencia, MAGNANINI de Módena, PATERNÓ de Roma, OSTWALD de Leipzig, LOTHAR MEYER de Tübingen, ADOLFO LIEBEN de Viena, CARLOS DE THAN de Budapest, J. H. VAN 'T HOFF de Amsterdam, OTTO PETTERSON de Stockholmo, SOANTE ARRENIUS de Upsala, HAGEMANN de Dinamarca y ELÍAS BARTLEY de Nueva-York.

F).—**Opiniones de los químicos contemporáneos acerca de la afinidad.**—El docto catedrático de la Universidad Central Sr. CARRACIDO opina lo siguiente:

.....“Ante todo es indispensable saber, cuando se trata de la *afinidad*, si existe verdadero proceso químico que con caracteres propios pueda discernirse de los demás procesos naturales.—Dificulta tal disección, la continuidad gradual en que todos los fenómenos se suceden y articulan, pero si es verdad que hay zonas de penumbra, no lo es menos que al partir de la línea ó líneas neutras, las diferencias son cada vez más evidentes.”

“Imposible es separar con caracteres exclusivos los animales de los vegetales, pero los respectivos organismos superiores son perfectamente distintos.—Existen análogamente fenómenos materiales de dudosa clasificación, pero á pesar de estos casos ambíguos, se impone—como la diferenciación de los dos reinos dentro de la unidad de lo orgánico—el reconocimiento del proceso químico en el conjunto de los fenómenos generales de la *materia*. Por algo se publican libros de Física y de Química cuyo contenido, aunque común en algunos puntos, es diferente casi en su totalidad.”

“Admitiendo fenómenos químicos, es menester imaginar una fuerza especial que los produzca, y ésta es la tradicional y clásica *afinidad*.

“Supuesta la existencia de la fuerza de *afinidad* ¿cómo se caracteriza? ¿cómo se mide?”

“Todas las fuerzas se caracterizan y aprecian por los trabajos que efectúan ó pueden efectuar, y los de la *afinidad* se revelan en los fenómenos físicos que en toda reacción se producen, y en

el cambio de las constantes físicas por el cual se afirma la producción de nuevas especies químicas,,.

“E stas manifestaciones de la *afinidad*, unicas cognoscibles, exigen que la fuerza generadora del proceso químico se refiera para su estudio á la doctrina de la *energía*, sintetizándola en este supremo concepto, mediante la aplicación de los principios de la *Termodinámica*,,.

“La medida de la intensidad relativa de la *afinidad* se creyó rigurosamente determinada por el principio del *trabajo máximo* de BERTHELOT; pero ni éste, objeto hoy de acerbas críticas, *ni el del equilibrio móvil* de VAN 'T HOFF, que ha pretendido rectificarlo, han logrado revelar la escala de las afinidades, preestableciendo los resultados necesarios de los sistemas posibles de reacción. A pesar de las corrientes actuales, yo me inclino á creer que el principio del *trabajo máximo*, no limitándolo á la manifestación térmica, como hizo BERTHELOT, sino extendiéndolo á todas las manifestaciones de la *energía*, debe ser cierto; porque si así ampliado no lo fuese, perdería su universalidad la ley de la evolución formulada por SPENCER en sus *Primeros Principios*,,.

“Deduzco de lo dicho, que suponiendo con carácter sustantivo el proceso químico, es forzoso admitir una modalidad dinámica que lo produzca, es decir la *afinidad*; pero si ésta sólo se revela en último término variando las constantes físicas que caracterizan las diferentes especies químicas, confieso que en la esfera especulativa no acierto á definir la *afinidad*, porque sus efectos me parece que sólo se manifiestan *como resultado complejo de varias concausas, pero no por caracteres peculiares y exclusivos* que correspondan á un nuevo linaje de fenómenos,, (1).

La autorizada opinión de nuestro querido colega SR. CARRACIDO ¡nos parece muy digna de tenerse en cuenta; pero antes de consignar nuestras propias ideas, daremos á conocer las que

(1) JOSÉ R. CARRACIDO.—Catedrático de Química Orgánica en la Facultad de Farmacia de Madrid.—Carta particular de 19 de Agosto de 1893.—Arcade.

nos han comunicado los sabios que están actualmente en Europa al frente del movimiento científico en Química.

UGO SCHIFF, Profesor en el Real Instituto de Estudios superiores de Florencia, considera el problema de la *afinidad* como el más importante de todos los de la Química. Sostiene que las manifestaciones térmicas son las más estudiadas, y, por consecuencia, las que se conocen mejor; pero que *es preciso dudar de que los datos térmicos puedan servirnos para valorar la afinidad*.

Al cabo de cuentas, dice, *la afinidad no es otra cosa que la resultante de una serie compleja de energías físicas*, y la Química nos dirá en lo porvenir cuáles son las verdaderas componentes que constituyen esta resultante: hasta el presente muy poco ó nada puede decirse respecto á este punto (1).

E. PATERNÓ (2) y G. MAGNANINI profesan ideas análogas respecto á la insuficiencia de la teoría termoquímica, y el último de los dos ilustres profesores italianos se declara partidario de la hipótesis electrocinética de SOANTE ARRHENIUS (3).

El sabio profesor de la Universidad de Budapest CARLOS DE

(1) UGO SCHIFF.—Carta particular del 10 de Julio de 1893.—R. Instituto di Studi Superiori.—Firenze.—Laboratorio di Chimica.

(2)“*Non credo, carissimo collega, che la semplice e diretta misura dei fenomeni termochimici sia sufficiente alla misura relativa dell' affinità*».—EMANUELE PATERNÓ.—Profesor de Química en Roma y Senador del Reino.—Carta particular del 25 de Junio de 1893.

(3)“*L'ipotesi di Arrhenius costituisce veramente un risultato inatteso, e per la grande importanza dell'argomento ha trovato e trova gran numero di fautori e di contradditori*”.

.....“*La facilitá á reagire viene dunque determinata dal numero delle molecole dissociate, cioè dalla mobilità dei grupi che entrano in reazione; e questo costituisce certamente un fondamento di una teoría elettrica della affinitá, però assai differente dalle antiche teorie dualistiche; essa é piuttosto una teoría dinámica, per la quale l'andamento della reazione viene determinato dalla presenza di determinati joni*”.

.....“*Il concetto di forza applicato allo studio della affinitá chimica é andato grado grado scomparendo dacché non si émostrato fecondo: questa affinitá non é una forza, ma é una forma speciale della energia ed i fenomeni chimici vengono determinati da condizioni dinamiche, tutte speciali, che il progresso della scienza giungerá caso per caso á risolvere*”.—Prof. Dott. G. MAGNANINI.—Carta particular de 1.º de Junio de 1893.—Mirándola (Módena).

THAN (Than Károly) cree que el problema de la *afinidad* es el más importante de la Química general.

“Y estoy persuadido, dice, que las leyes de la *Mecánica* son actualmente las más importantes para su esclarecimiento, y para todo el desenvolvimiento sério de la ciencia.”

“Es muy difícil definir con precisión la *afinidad* en el estado actual de nuestros conocimientos, pero creo no estar muy equivocado dando la definición siguiente:

“La *afinidad de un sistema de cuerpos que experimentan una transformación química es la parte de energía potencial que puede cambiarse en libre, si la reacción se cumple reversiblemente.*”

“Cuanto á la *energía libre*, es la parte de la *energía total* que poseen los cuerpos capaz de ser transformada en trabajo externo: es decir, en todas las otras formas de la energía.”

“Se ha demostrado en muchos casos, que la intensidad de la acción química depende exclusivamente del *máximun* de esta energía libre que se puede producir durante la reacción reversible, luego estamos autorizados para decir, *que la afinidad misma no es otra cosa que la energía libre de un sistema*” (1).

El DR. OSTWALD de Leipzig nos dice:

.....“El gran error en que se ha incurrido hasta ahora, ha sido el de considerar la *afinidad química* como una fuerza en sentido mecánico, ó cosa parecida.”

“En la actualidad debemos concebirla como una forma de la *energía*.”

“Se ha tratado de medir esta magnitud aplicando los principios de la *Termoquímica*; pero esta doctrina, defendida por BERTHELOT, *no sirve para explicar de una manera satisfactoria los fenómenos químicos.*”

“Después se ha creído que el calor total desarrollado durante las reacciones podía servir como medida de la *energía útil ó transformable de los sistemas químicos*. Pero esto tampoco puede admitirse, porque la parte de la energía transformable denominada

(1) KÁROLY DE THAN.—Profesor de Química en la Universidad de Budapest y Senador de la Hungría.—Carta particular del 30 ds Junio de 1893.

química que los cuerpos poseen, es algunas veces más grande, y con frecuencia menor que la energía térmica (1).

.....“Esto no obstante, los fenómenos se realizan de tal modo, que siempre la *energía libre* disminuye y en este sentido *puede servir para definir la afinidad*.”

“Existen dos medios, á nuestro juicio, que deben emplearse para medir la *energía transformable química*.”

“El primero es su transformación en *energía eléctrica* en los elementos galvánicos. La fuerza *electromotriz* de tales elementos es una medida inmediata de la *energía correspondiente al fenómeno químico*.”

El segundo medio consiste en transformarla en *energía mecánica*. En conformidad con los conocimientos que actualmente hemos adquirido *acerca de la presión osmótica* y la *energía de volumen (volumenergíe)* de las sustancias disueltas, podemos decir que la *energía transformable química de pesos equivalentes de los cuerpos en disolución puede valorarse por la cantidad de energía útil en forma mecánica desenvuelta durante el proceso químico*.” (2).

Esta doctrina sustentada por W. OSTWALD, que resume los conocimientos más modernos de la ciencia química, tiene la ventaja de ser independiente de todas las hipótesis acerca de la constitución de la materia, y además la de que se refiere sólo á magnitudes perfectamente mensurables.

El DR. LOTARIO MEYER, Profesor que fué en la Universidad de Tübingen, ya hemos dicho anteriormente que no era partidario de la doctrina térmica de la *afinidad*.—Se sentía inclinado á créer que las transformaciones químicas se realizan por modo esencialmente cinético, pero que por el momento *no podía prescindirse de admitir una fuerza atractiva entre los átomos de los cuerpos*.

El ilustre profesor ADOLFO LIEBEN de Viena sostiene, que hasta el presente no sólo se ignora lo que es en sí la *afinidad quí-*

(1) El DR. OSTWALD ha comprobado brillantemente que la *energía térmica* no guarda relación con la *energía transformable química*, mediante sus estudios *Volumétricos químicos* y de las *afinidades relativas*.

(2) PROF. DR. OSTWALD.—Carta particular de 5 de Junio de 1893.—Redacción del “*Zeitschrift für physikalische Chemie*.”—Brüderstrasse, 34.—Leipzig.

mica, sino también la ley según la cual actúa (1). Y de esta misma opinión es en nuestro país el DR. D. JOSÉ RAMÓN DE LUANCO, sábio catedrático de Química general en la Universidad de Barcelona, aunque parece inclinarse á creer que la *atracción de combinación* (como decía FOURCROY) debe ser un caso particular de la *atracción newtoniana* (2).

El eminente Químico holandés J.—H VAN 'T HOFF, de Amsterdam, dice, que siendo *la afinidad* en su concepción corriente la fuerza que tiende á producir una transformación química, se mide por el trabajo que puede producir.

.....“Opongamos á la transformación una resistencia conveniente (una presión, por ejemplo, si el cambio produce un aumento de volumen), elevémosla hasta que adquiriera el valor necesario para impedir la reacción, y así tendremos la cantidad límite del trabajo que ella efectúa (3).

“Pero como el trabajo así realizado se llama en termodinámica *energía libre*, con ella se identifica la denominada *afinidad*.“Si oponemos una resistencia eléctrica, será preciso elevar *la fuerza electromotriz* hasta la altura de la que puede producir la transformación, si queremos impedirla.,

Se tiene, por tanto, que la

$$\begin{aligned} \text{Afinidad} &= \\ &= \text{Trabajo producido por la reacción} = \\ &= \text{Energía libre} = \\ &= \text{Fuerza electromotriz.} \end{aligned}$$

“La *afinidad* en el caso de sistemas gaseosos y disoluciones depende de la concentración.,

“Para sistemas compuestos de sólidos y líquidos sólo de la temperatura., (4).

El eminente Químico sueco OTTO PETERSON, Profesor en la Universidad de Stockolmo, y encargado por el Gobierno de Sue-

(1) A. LIEBEN.—Carta particular de 4 de Junio de 1893.—Wasagasse, 9.—Wien.

(2) Véase *Compendio de las lecciones de química general* por el DR. D. JOSÉ RAMÓN DE LUANCO, Lec. II, pág. 9.—3.^a edic.—1893.—Barcelona.

(3) Véase nota (1) pág. 257.

(4) J. H. VAN 'T HOFF.—Carta particular del 10 de Mayo de 1893.—Amsterdam,

cia de la alta inspección de las investigaciones hidrográficas en el Báltico y el mar del Norte, nos decía con fecha 10 de Junio de 1893:

.....«Si damos con BERZELIUS el nombre de *afinidad química* á la fuerza que une y mantiene unidos los átomos de una molécula, hablamos de algo cuya naturaleza y leyes son perfectamente ignoradas hasta el presente».

.....«Sabemos que existe un lazo de unión entre los átomos de cloro é hidrógeno en la molécula, por ejemplo, del ácido clorhídrico, porque es preciso emplear para separarlos una cierta cantidad de energía; pero la *magnitud de la atracción* que los mantiene reunidos se desconoce, en tanto que la existente entre la Luna y la Tierra puede ser valuada y medida con bastante exactitud, aunque la verdadera naturaleza de la gravitación es también un misterio para los sábios.

«Pero en estas tinieblas hay, no obstante, algunos rayos de luz».

.. ..«Tenemos suficientes razones para admitir que la fuerza llamada *afinidad* actuando entre los átomos es una función de ellos mismos, y que su actividad la ejercen según ciertas direcciones ó líneas de fuerza».

.....«Sabemos que el lazo de unión entre los átomos se afloja ó debilita con la temperatura, y hay motivos bastantes para suponer que las masas químicas están dotadas, como decía BERZELIUS, de cierta carga eléctrica cuyo potencial varía en el momento de su unión».

.....«Sabemos, siempre empíricamente, que la propiedad de los átomos elementales de unirse con otros átomos *no es ilimitada*: cada uno tiene su *máximum* de saturación que no es posible vencer.

«Nos vemos, por tanto, obligados á aceptar los sistemas naturales de clasificación establecidos por D. MENDELÉEFF y LOTHAR MEYER, y á distinguir entre los elementos los que son *uni-valentes*, de los *divalentes*, *trivalentes*, etc.»

.....«Cuanto á las reacciones químicas, se ha creído hasta ahora que la llamada *afinidad* tomaba alguna parte en ellas.

Así, por ejemplo, cuando se efectúa la reacción



se decía que la *afinidad* de la plata para el cloro, y la del sodio para el radical del ácido nítrico, necesitaban un cambio de los átomos constituyentes de las moléculas NaCl y AgNO_3 ; pero esta idea debe ser abandonada, después que mi colega en la Universidad de Stockolmo S. ARRHENIUS ha establecido la teoría de la *disociación electrolítica de las sales*, universalmente aceptada,, (1).

G).—**Teoría electrocinética de Soante Arrhenius.**—Las ideas profesadas actualmente por el sabio sueco SOANTE ARRHENIUS acerca de la *afinidad*, son análogas en el fondo á las que dió á conocer en 1824 ALEJANDRO G. WILLIAMSONN, profesor de Química en la Universidad de Londres (University-College) (2).

Según la teoría de ARRHENIUS *no existe una afinidad química actuando entre los átomos de las diferentes moléculas reaccionantes: existe sólo un estado mecánico, ó mejor cinético, de reacción.*

Cuando el cloruro de sodio y el nitrato de plata, por ejemplo, se disuelven en el agua, los átomos y radicales compuestos constituyentes Ag, Cl, Na, (NO₃), se separan más ó menos unos de otros, y existen en la solución como átomos, ó grupos de átomos en estado de libertad á los cuales denomina ARRHENIUS iones. En este estado de iones se hallan dotados cada uno de cierta carga eléctrica positiva ó negativa, y cuando un ion positivo se aproxima a otro ion negativo, se unen, y forman en el caso citado cloruro de plata que se separa, como cuerpo insoluble, de la disolución.

(1) OTTO PETERSSON.—Carta particular del 10 de Junio de 1893.—MAISTRAND villa Kleüten (Costa occidental de Suecia).

(2) ALEJANDRO GUILLERMO WILLIAMSONN, profesor de Química en Londres (University-College), formuló hace más de medio siglo una hipótesis acerca de la *afinidad*, que es análoga á la que actualmente ha propuesto SOANTE ARRHENIUS para explicar la formación de los compuestos. Este Químico suponía que los átomos cambian continuamente de lugar en las combinaciones fluidas, y que la duración del contacto es tanto menos rápida, cuanto más desemejantes son los cuerpos. Así explicaba, por qué en las mezclas de las sales se forma más grande cantidad de compuestos AB y ab que de los Ab y aB, siendo A y B los ácidos y bases fuertes, y a y b los ácidos y bases débiles.

La sal que se encuentra más disociada es la que muestra mayor actividad química, puesto que tiene un número más grande de iones en libertad. La formación de las nuevas moléculas, como el cloruro de plata y el nitrato de sodio en reacción que hemos puesto por caso, es el resultado de la probabilidad matemática de encuentro más ó menos frecuente de los iones: no se admite, por tanto, la fuerza atractiva llamada afinidad actuando entre ellos.

He aquí la teoría cinética electroquímica aceptada actualmente por un gran número de sabios para la explicación de los fenómenos de las combinaciones y descomposiciones (1).

Recientes experiencias de OSTWALD comprueban que la conductibilidad eléctrica de las disoluciones, la avidez de los ácidos para las bases, la intensidad de la acción hidrolítica, y otras manifestaciones de la actividad de los cuerpos, están en directa relación con la disociación electrolítica de ARRHENIUS, pudiendo expresarse y medirse con aproximación suficiente por las constantes de esta disociación.

Esta teoría ha contribuido también á explicar y prever toda una serie de fenómenos de índole muy desemejante.

Se ha aplicado al estudio de la fuerza electromotriz desarrollada por el contacto de los líquidos; al esclarecimiento de las leyes de RAOULT y los fenómenos de la difusión; al de las leyes que regulan la solubilidad; y á la de algunos hechos importantes de la Termoquímica.

Es, por tanto, la hipótesis electrocinética la que cuenta hoy con más partidarios entre los hombres de ciencia.

Por último: el DR. G. A. HAGEMAN de Kopenhague hace consistir la afinidad química en el estado dinámico interno de los cuerpos reaccionantes, y ha construido un curiosísimo aparato que demuestra, ó sirve para probar, que los movimientos atómicos y moleculares bastan por sí solos para determinar las atracciones y repulsiones que se observan en los cuerpos, cuando están á cierta distancia (2).

(1) SOANTE ARRHENIUS.—Carta particular del 9 de Julio de 1893.—Upsala (Suecia).

(2) Véase *La energía química (Die chemische Energie)* von G. A. HAGEMAN.—Berlín, 1890.

Las moléculas, dice, no son más que sistemas en cierto estado de equilibrio movable, íntimamente relacionado con la temperatura y la presión (1).

Consignadas las opiniones de los Químicos más eminentes de Europa acerca de la *afinidad*, resulta comprobado que es muy reducido actualmente el número de los partidarios de la teoría térmica sustentada por M. BERTHELOT.

Esto no obstante, nosotros creemos que el conocimiento de la cantidad de calor desprendido ó absorbido en los procesos químicos tiene grande importancia, después que HORTSMANN ha aplicado las fórmulas de la termodinámica al estudio de estos fenómenos.

Comparando este sábio el equilibrio químico heterogéneo con el fenómeno físico de la evaporación, ha adoptado para el primero las fórmulas que conducen al conocimiento del calor que es absorbido durante el segundo, y ha deducido mediante el cálculo la cantidad de calor que en general se desarrolla en los fenómenos químicos, teniendo en cuenta el aumento que experimenta cuantitativamente la parte transformada por una cierta elevación de temperatura.

Esta aproximación entre los equilibrios químicos y los fenómenos físicos ha sido muy fecunda en resultados.

La relación establecida por HORSTMANN entre ambas clases de fenómenos, y la introducción de la función temperatura en el estudio del calor desprendido en las reacciones químicas, señalan en la historia de la ciencia una era de notable progreso: nos referimos al *periodo matemático ó racional*.

Este es, á nuestro juicio, el verdadero camino que la Termoquímica debe seguir en lo futuro para llegar á una ley susceptible de una expresión matemática, contenida ya en gérmen en el principio sinaláctico establecido por el sabio holandés J. H. VAN 'T HOFF.

Este principio que preside á las condiciones generales de los equilibrios, tanto físicos como químicos, é indica cual es en

(1) G.—A. HAGEMANN.—Carta particular de 16 de Julio de 1893.—Kiøbenhavn (Kopenhage).—Danmark.

realidad el valor que debe atribuirse al calor de combinación, es el siguiente:

Todo equilibrio entre dos estados diferentes de la materia, ó dos sistemas de cuerpos, se altera por un descenso de temperatura, tendiendo hácia aquél estado ó sistema cuya formación desarrolla calor (1). (Principio del equilibrio móvil).

El enunciado, aunque es breve, resume todo lo que debe indicar. Comprende los cambios de estado físicos y químicos é indica el resultado de un descenso y de una elevación de temperatura, expresando que si no hay sistema que se forme con desprendimiento de calor, una variación térmica no alterará el equilibrio.

Según este principio la transformación del agua en vapor está regulada por la misma ley que la descomposición del carbonato cálcico cuando se calientan convenientemente entrambas substancias en vasija cerrada. En los dos casos al descender la temperatura disminuye la cantidad del cuerpo aeriforme, condensándose en el primero bajo forma de agua, y en el segundo combinándose con la cal para reproducir el carbonato descompuesto.

El principio del equilibrio móvil nos dice cómo se modifican los equilibrios químicos por efecto de un descenso termométrico, y de él se deduce también que los sistemas acompañados de un desprendimiento de calor tienen una preponderancia real á temperaturas poco elevadas; y si nos fijamos en que la temperatura media terrestre es relativamente baja, se llega á comprender por qué en circunstancias ordinarias la mayor parte de las reacciones se verifican con desprendimiento de calor. Y en este sentido resulta comprobado el *principio del trabajo máximo*, que sólo es absolutamente riguroso, según las consecuencias de esta teoría, á la temperatura del *cero absoluto*.

Con un razonamiento completamente análogo se llega á la conclusión interesante, comprobada por la experiencia, que las

(1) *Etudes de Dynamique Chimique*, pág. 161.

reacciones se cumplen á temperaturas elevadas con absorción de calor.

Vemos, pues, que la sucesiva aplicación de la Termodinámica á la Química, es uno de los medios que puede darnos á conocer la índole de las relaciones entre los fenómenos térmicos y la *afinidad*.

Pero el gran problema de la medición de esta energía está todavía sin resolver.

El primer paso serio dado en este camino se debe á los dos ilustres Químicos GULDBERG y WAAGE de Cristiania (1).

(H).—**Teoría de Guldberg y Waage acerca de la afinidad.**—Una apropiada definición de la *masa activa* ha conducido á estos sábios á deducir de un solo principio la fórmula y las leyes de las reacciones.

La *afinidad* recibe en estos trabajos una definición matemática muy clara, que se ha comprobado experimentalmente en gran número de casos, determinando por momentos las condiciones de existencia de los sistemas reaccionantes.

El principio siguiente en que se funda la teoría de GULDBERG y WAAGE es muy sencillo: *la fuerza química es proporcional á la masa activa y á un coeficiente específico de actividad para cada cuerpo* (2).

Y á la misma conclusión se ha llegado partiendo del concepto abstracto de *fuerza*, que del más concreto de la *velocidad de las reacciones*, medida esta por la cantidad de materia transformada en cada instante de tiempo que dura la reacción.

De esta clase de estudios hechos por diferentes experimentadores, *resulta que la velocidad de las reacciones en todos los momentos es proporcional á la masa activa de las substancias no transformadas.*

Pero esta velocidad no depende sólo de la *masa* sino que es una función de la *temperatura*, y á una temperatura constante

(1) *Etudes sur les affinités Chimiques.*—Programa de la Universidad de Cristiania, 1867 y *Journ. f. prakt. Chem.*—1864-80.

(2) Denominan estos sábios *masa activa* al número de moléculas de los cuerpos contenidas en la unidad de volumen de la mezcla reaccionante.

depende también de otras circunstancias físicas, y por modo variable de la *naturaleza especial de los cuerpos reaccionantes*.

Ha sido necesario, pues, admitir en todos los casos *coeficientes específicos de afinidad*, y se ha encontrado que los llamados de *transformación* (determinados experimentalmente por muy diversos procedimientos) son iguales á los *coeficientes de afinidad* que figuran en los cálculos.

El conjunto de los valores que así se obtienen, y que se van acumulando poco á poco, tienen á nuestro juicio la misma importancia para la *Mecánica atómica ó molecular*, que para la Astronomía el conocimiento de *las constantes celestes*.

Estudiando las diferentes categorías de reacciones limitadas mediante los procedimientos matemáticos; correlacionando entre sí y con las variaciones de la *energía química* los diversos coeficientes numéricos de las circunstancias influyentes en los sistemas (presión, volumen, temperatura, velocidades de reacción, etc.); se ha llegado por caminos diferentes á formular matemáticamente las condiciones del equilibrio final en un gran número de reacciones.

Se han distinguido en esta clase de trabajos GLADSTONE y TRIBE, (1) GULDBERG y WAAGE, (2) VERNON HARCOURT y WILLIAN ESSON, (3) OSTWALD, (4) HORTSMAN, (5) J.—H. VAN'T HOFF, (6) MOUTIER, (7) LEMOINE, (8) y el profesor GIBBS (9) de Newhaven (Connecticut).

Finalmente: nosotros creemos que la llamada *afinidad, atracción de combinación ó energía química*, no es en su origen dis-

(1) *Journ. of the Chem. Socie.* t. IX, pág. 1123.

(2) *Loc. cit.*

(3) *Phylos. Trans. of the Roy. Society of London*, t. CLVI.—1.^a.—pág. 193.

(4) *Journ. für prakt. Chem.* t. XVI, pág. 385.

(5) *Ann. der Chem und Pharm.* t. CLXXXVII.

(6) *Berich. der deuts. Chem. Gessellsch.* núm. 7, pág. 669.—Berlín.

(7) *Bulletin de la Societé Phylomatique.*—1871-80 y *Rev. Scientif.*—2 Octubre de 1880.

(8) *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XII.—1877..

(9) *Transact. of the Connecticut Acad. of arts and Sciences* vol. III y *American Journal of Science and arts*, vol. III.—1879.

tinta de las restantes manifestaciones de actividad que los cuerpos poseen, y en virtud de la cual impresionan á nuestros sentidos, cualquiera que sea de otra parte la clasificación que se haga de los fenómenos materiales para facilitar su estudio.

Pero siendo innegable que existen numerosos cuerpos simples perfectamente caracterizados por una actividad propia y específica, nos vemos obligados á admitir, desde el punto de vista químico, tantas formas irreductibles de la energía llamada *afinidad* como elementos hay.

Es muy posible que la causa inmediata de estas diferencias no sea otra que el grado de condensación ó enrarecimiento material de cada cuerpo, y la correspondiente integración ó desintegración de la energía bajo forma de movimiento, pero hasta el presente no se ha podido comprobar esta hipótesis.

De modo, que si nos referimos á las *descomposiciones* y *combinaciones*, en cuyos dos grupos se encierran la mayor parte, casi todos los fenómenos denominados especialmente químicos, la *afinidad no es otra cosa que la energía transformable que poseen los cuerpos, y en virtud de la cual reaccionan dando origen á otros más sencillos ó más complejos.*

Y admitiendo la hipótesis atómico-molecular, podemos definirla del modo siguiente:

La afinidad es la energía libre de los átomos en virtud de la cual actúan entre sí produciendo múltiples sistemas moleculares en equilibrio.

Pero estas definiciones dicen muy poco acerca de la naturaleza propia y el modo de obrar de la *afinidad*.

En orden á su naturaleza nada sabemos, y, por tanto, nada podemos decir, por más que se defina por algunos *como un modo de movimiento.*

Pero esto no es otra cosa que jugar con palabras y confundir lastimosamente dos cosas muy diferentes: el *movimiento* y la *causa que le produce.*

El mecanismo ó el *modo de actuar de la afinidad* parece ser de carácter *electrocínético*, pero esta hipótesis no ha adquirido to-

davía el grado de generalización necesario para que pueda ser definitivamente aceptada en Química.

Procedimientos modernos para determinar los coeficientes específicos de la actividad química de los cuerpos.

Se da el nombre de COEFICIENTES ESPECÍFICOS DE ACTIVIDAD QUÍMICA de los cuerpos, á los números que representan la intensidad con que reaccionan unos con otros, ó proporcionalmente á los cuales actúan entre sí, independientemente del carácter de la reacción.

Los procedimientos que se emplean para determinarlos se dividen en dos grupos: CINÉTICOS ó de velocidad y ESTÁTICOS ó de equilibrio.

Y los procedimientos **estáticos** pueden ser *químicos* y *físicos*. Los *químicos* se emplean en el caso de equilibrios heterogéneos, y los *físicos* cuando son homogéneos. En este último caso no es posible, como en el anterior, la separación mecánica de los componentes, y la análisis química no dá tampoco indicaciones acerca de las magnitudes que se buscan.

El primer ejemplo de un procedimiento físico perfectamente detallado, aplicable á la medida de la intensidad de las acciones químicas, se debe á JULIUS THOMSEN (1869), que dedujo de sus investigaciones calorimétricas todos los datos necesarios para llegar al conocimiento de la distribución de las sustancias que intervienen en las reacciones según sus coeficientes de actividad, aunque ya antes que él GLADSTONE había manifestado que los cambios térmicos, los de coloración, la fluorescencia, la polarización circular, los fenómenos de difusión, etc. podían aplicarse á la resolución de los problemas de la afinidad.

Posteriormente OSTWALD ha dado á conocer dos procedimientos fundados en las variaciones del peso específico y las del índice de refracción, existiendo actualmente muchos más, aunque sólo pueden aplicarse á un cierto número de sustancias, como por ejemplo el *fotométrico* de VIERORD, el *magnético* de WIEDEMANN, el fundado en la *polarización rotatoria* de GLADSTONE, y por último, el *electrométrico* de HITTOFF y ARRHENIUS.

Procedimiento estático químico de Guldberg y Waage.

—Este procedimiento para medir la intensidad de la energía química está fundado en la determinación de las cantidades transformadas de los cuerpos reaccionantes de un sistema que se halla en equilibrio con los productos de la reacción, admitiendo que los cambios efectuados son proporcionales á la masa activa (1) de las sustancias que intervienen, y á un coeficiente particular de afinidad para cada una de ellas.

Se comprende que el equilibrio entre dos reacciones opuestas, de las cuales una tiende á producir un cambio positivo y la otra el opuesto ó negativo, pueda servir para determinar la energía química, admitiendo que las cantidades de los cuerpos transformados, determinadas por la análisis, son proporcionales á la fuerza productora actuante.

Representando una reacción reversible por la igualdad siguiente:



podemos observar, que las fuerzas opuestas determinantes del equilibrio, son: de una parte las afinidades entre A y C y B y D que llamaremos K; y de otra, las que actúan entre A y B y C y D que denominaremos K'.

La magnitud del cambio que se ha producido hasta la determinación del equilibrio es proporcional á las masas activas de las sustancias reaccionantes y á los coeficientes de afinidad K y K'. La cantidad de las sustancias transformadas puede averiguarse mediante la análisis química, y suponiendo AB y CD mezcladas en la proporción de una molécula-gramo de cada una, cuando el equilibrio se ha producido debe existir una fracción de cada molécula-gramo de AC y BD, AB y CD respectivamente, y la fracción debe ser igual para AC y BD y la misma para AB y CD.

Si á la fracción de AC y BD la llamamos x , la de AB y CD será $1-x$ de la molécula-gramo primitiva.

(1) La masa activa es el número de moléculas contenidas en la unidad de volumen, ó las moléculas-gramos por litro de la disolución (GULDBERG y WAAGE).

Siendo x y x las masas activas de AC y BD, que tienden á producir un cambio negativo, su efecto total puede ser representado por x^2 . Y como la afinidad que tiende también á producir el cambio negativo es K' , tendremos que la fuerza total en dicho sentido será $K'x^2$.

Y de otra parte, las masas activas de AC y BD son $1-x$ y $1-x$ y siendo la afinidad entre estos K , la fuerza total que tiende á producir el cambio positivo será $K(1-x)^2$. Y como el equilibrio sólo ha podido producirse cuando estas dos fuerzas son iguales, tendremos

$$K(1-x)^2 = K'x^2$$

de donde

$$K : K' :: x^2 : (1-x)^2$$

Y siendo x la cantidad de las substancias en presencia, determinable por el análisis, la razón K y K' puede ser también determinada fácilmente.

Así por ejemplo, cuando se calienta la mezcla de ácido acético ó etanóico y el alcohol etílico (etanol), se produce éter acético y agua, cuya reacción es reversible

Determinando x se encuentra igual á $\frac{2}{3}$, de donde, según la fórmula anterior, $\frac{K}{K'} = 4$

Por este método estático se han determinado las afinidades relativas de los ácidos y las bases.

El principio del método consiste en mezclar cantidades equivalentes de dos ácidos con una cantidad de base insuficiente para saturarlos, y determinar la proporción de la base con que cada uno se ha combinado. Cuando se mezcla NaOH con una molécula de NO_3H , y $\frac{1}{2}$ SO_4H_2 (equivalentes iguales), $\frac{2}{3}$ de la NaOH se combinan con el NO_3H y $\frac{1}{3}$ con el SO_4H_2 .

De donde resulta, que la avidéz del ácido nítrico es dos veces mayor que la del sulfúrico.

Y si á esta avidéz del ácido nítrico se considera como 1, la del ácido sulfúrico será 0'5 (coeficientes de avidéz).

La avidez de un ácido puede, por tanto, definirse, diciendo que es la proporción de la base con que este ácido se combina cuando se mezcla con cantidades equivalentes de ácido nítrico en presencia de una base en solución acuosa. Dicha proporción es independiente de la naturaleza de la base, y siendo el $\text{NO}_3\text{H} = 1$, serán el $\text{ClH} = 1$, el $\text{BrH} = 0'69$, el $\text{IH} = 0'79$ y el $\text{SO}_4\text{H}_2 = 0'5$.

De donde resulta, que en cantidades equivalentes el ácido nítrico y clorhídrico son más enérgicos que el sulfúrico; pero la volatilidad de los primeros hace que el sulfúrico pueda desalojarlos cuando actúa en caliente.

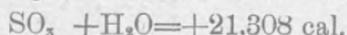
Procedimiento estático físico de Thomsen (1869).—Este procedimiento está fundado en la valoración del calor desprendido al mezclar una solución salina diluida con otra de un ácido diferente del que entra en la composición de la sal.

Agregando á un equivalente de sulfato sódico, disuelto en agua, un cierto número de equivalentes de ácido nítrico, THOMSEN ha observado que la cantidad de calor absorbido aumenta con la cantidad del ácido nítrico. Así cuando para $\frac{1}{2}\text{SO}_4\text{Na}$ se emplea 1 de NO_3H , hay absorción de 1.752 calorías por cada equivalente de sosa contenido en el sulfato de sódio. Cuando la cantidad de ácido nítrico es doble, hay absorción de 2.026 calorías, y cuando es triple 2.050.

Si la doble descomposición fuese completa en el caso de hallarse en presencia un equivalente de ácido nítrico y otro del sulfato, la cantidad de calor absorbido debía ser 2.980 calorías, pero como la absorción real es de 1.752, THOMSEN ha deducido que los $\frac{2}{3}$ del ácido sulfúrico son desalojados en este caso, y sólo $\frac{1}{3}$ permanece unido con la base.

De donde resulta, que la distribución de la base en presencia de los ácidos es la misma que en la eterificación. Y como la experiencia ha dado los mismos resultados con relación al ácido clorhídrico, ha inferido que los ácidos nítrico y clorhídrico tienen una tendencia dos veces más grande á combinarse con las ba-

ses, ó aidez que el ácido sulfúrico, y que son, por consiguiente, más enérgicos que este último. DIMITRÍ MENDELÉEFF ha objetado á este procedimiento, diciendo que no se ha tenido en cuenta el agua que interviene en las reacciones. Y que teniendo el ácido nítrico una aidez mucho menor para el agua que el ácido sulfúrico, como lo prueban los siguientes datos termoquímicos,



ésta podrá ser la causa de los resultados obtenidos, que sólo sirven para demostrar la diferencia de acción de los ácidos sobre la base y el agua (1).

Procedimientos de Ostwald —1.º.—Fundado en las variaciones del peso específico.—Este procedimiento se basa en la determinación de los cambios del peso específico que se observan en las soluciones al neutralizar los ácidos disueltos en el agua por las bases, y también al descomponer las sales en disolución por un ácido distinto del que las forma.

He aquí un ejemplo. La densidad de una disolución de sosa conteniendo un equivalente de este cuerpo NaOH (40 gramos por litro) es igual á 1'04051. El peso específico de una disolución de ácido sulfúrico conteniendo un equivalente por litro $\frac{1}{2}\text{SO}_4\text{H}_2$, es igual á 1'02970. Estas soluciones neutralizadas en volúmenes iguales, producen una disolución de sulfato sódico cuyo peso específico es 1'02959. Se ha originado, por tanto, una disminución de este peso (Q) que es igual á

$$1'04051 + 1'02970 - 2 \cdot 1'02959 = 0'01103$$

Y lo mismo se observa al mezclar las soluciones de sosa y ácido nítrico, cuyo peso específico es 1'02633 y Q igual á 0'01869.

Y por último: cuando se agrega un volúmen de la solución de ácido nítrico á dos volúmenes de la de sulfato sódico, se obtiene otra cuya densidad es 1'02781, siendo la disminución

$$Q' = 2 \cdot 1,02959 + 1'03084 - 3 \cdot 1'02781 = 0'00659$$

(1) DIMITRÍ MENDELÉEFF.—*Principes de Chimie*, t. II, pág. 169.—París.

OSTWALD supone, que si ninguna reacción se verificase el peso específico de la mezcla sería igual al de las disoluciones, y que si el ácido nítrico hubiera desalojado á todo el sulfúrico el valor de Q'' sería

$$0\cdot01869 - 0\cdot01103 = 0\cdot00766$$

Luego es evidente que una parte del ácido sulfúrico ha sido desalojado por el nítrico, aunque la medida de este desalojamiento por el ácido nítrico no es igual á la relación entre Q' y Q'' porque se observa una disminución del peso específico cuando se mezclan las soluciones del sulfato sódico y ácido sulfúrico, y además el nitrato sódico y el ácido nítrico no determinan modificaciones que sobrepasen al límite de los errores posibles.

Las conclusiones son análogas á las formuladas por THOMSEN DIMITRI MENDELÉEFF objeta que no se ha tenido en cuenta el agua que interviene en las reacciones, y que los resultados son, por tanto, inexactos.

2.º **Procedimiento fundado en las variaciones de los índices de refracción.**—Considerando los *índices de refracción como el valor numérico del tiempo necesario para que la luz recorra un cierto espacio en la solución que se examina, siendo la unidad el que corresponde al vacío*, OSTWALD ha dado á conocer un procedimiento físico para averiguar la distribución de una base entre dos ácidos, y, por tanto, su **avidez**, comparando los tiempos necesarios para que la luz atraviere sucesivamente las soluciones de los ácidos, la de las bases, y la mezcla de estas soluciones.

Consideremos, por ejemplo, la neutralización de la potasa por el ácido nítrico. El índice de refracción de la solución normal de potasa es 1'34357, el de la solución normal de ácido nítrico 1'34076. Y mezclando volúmenes iguales de estas soluciones se obtiene otra de nitrato potásico cuyo índice de refracción es 1'33768.

Tenemos, pues,

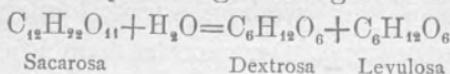
Potasa.	1'34357
Acido nítrico.	1'34076
	2'68433
Suma.	2'68433
Nitrato potásico 2.1'33768=	2'67536
	0'00897
Diferencia.	0'00897

El número 0'00897 es tan característico de la combinación del ácido nítrico y de la potasa, como el calor de neutralización ó el cambio de volúmen; y si se encuentran valores diferentes para dos ácidos, claro está que pueden servir para determinar la distribución de una base entre éstos.

Este método óptico presenta la ventaja sobre el fundado en las variaciones de densidad, que puede ser empleado con muy pequeñas cantidades de substancia: algunos centímetros cúbicos son suficientes para una determinación.

Procedimiento cinético de Wilhelmy (1).—Este procedimiento *se funda en la determinación de la cantidad de un cuerpo transformado en la unidad de tiempo (coeficiente de velocidad), por la influencia de otros que se ponen en su contacto, admitiendo que la fuerza productora del cambio es tanto mayor cuanto más grande es la magnitud de dicho coeficiente.*

Las reacciones preferidas han sido las denominadas hidrolíticas, como por ejemplo la que consiste en la inversión del azúcar de caña por la acción de los ácidos diluidos en dextrosa y levulosa, representada por la siguiente igualdad:



Para determinar la cantidad de azúcar de caña no descompuesto en cada instante, WILHELMY ha utilizado la rotación del plano de polarización producida por el azúcar, la cual permite efectuar el análisis sin introducir modificación química alguna en el estado del sistema, confirmando la fórmula

$$\text{Log.} \frac{1}{1-x} = at$$

en la que log. designa los logaritmos neperianos, x la cantidad de substancia transformada, a el coeficiente de velocidad, y t el tiempo que ha transcurrido desde el principio de la reacción.

(1) Las experiencias de GUSTAVSON hechas en el Laboratorio de la Universidad de San Petersburgo en 1871-1872, fueron los primeros trabajos que demostraron la relación existente entre la *magnitud de la afinidad* de los metales para los halógenos y la *velocidad de la reacción*.

Los resultados obtenidos por WILHELMY son los siguientes:

t (minutos)	Ángulo	$\text{Log.} \frac{1}{1-x}$	$\frac{1}{t} \log. \frac{1-x}{1} = a$
0	46'75°	0'0204	0'00136
15	43'75	0'0399	0'00133
30	41'00	0'0695	0'00134
45	38'25	0'0799	0'00133
60	35'75	0'1003	0'00134
75	33'25	0'1217	0'00135
90	28'25	0'1441	0'00137
105	26'00	0'1655	0'00137
120			
∞	-18'70		

Y determinaba el coeficiente a mediante el cálculo que exponemos á continuación.

Teniendo la solución primitiva del azúcar de caña una rotación de 46'75°, después de la transformación completa sería -18'70°, y como la rotación es proporcional á la cantidad de azúcar, el ángulo total, es decir, 46'75°+18'70°=65'45° mide la cantidad de azúcar.

Si al cabo de un cuarto de hora el ángulo es de 43'75°, como ha disminuido 3°, la porción x que ha sido transformada será

$\frac{3}{65'45}$, y $1-x = \frac{62'45}{65'45}$. Y si calculamos ahora el logaritmo de

$\frac{1}{1-x} = 0'0204$ este número dividido por $t=15$, número de minutos transcurridos desde el principio de la reacción, nos dará 0'00136, que es la constante a .

Y resultados análogos á los de WILHELMY para la inversión del azúcar, se han obtenido recientemente para un gran número de otras reacciones, como por ejemplo la transformación de la atropina en hyosciamina por la influencia de los álcalis, la del ácido dibromosucínico en bromhídrico y bromomaléico, la del ácido monocloracético en glicólico, la del éter metilacético en ácido acético y alcohol metílico en presencia de los ácidos, etc. etc.

En todas estas reacciones se comprueba la misma ley representada por la fórmula anterior, en la que a es la medida de la *velocidad específica de la reacción*. Y determinados así estos coeficientes de actividad de los cuerpos proporcionalmente á los cuales se verifican las reacciones, podemos resolver el problema de la intensidad de las fuerzas químicas; *porque si dos substancias análogas (dos ácidos por ejemplo) producen en las mismas condiciones reacciones también análogas con velocidades diferentes, debemos atribuir mayor intensidad á la fuerza química de la substancia que corresponde á la mayor velocidad, de la misma manera que decimos de dos ácidos que se combinan con una base, que el más enérgico es aquél que, después de producido el equilibrio, neutraliza la mayor proporción de base.*

Procedimiento de Soante Arrhenius.—El procedimiento para determinar los coeficientes de afinidad con el auxilio de la conductibilidad galvánica debido á S. ARRHENIUS (1884), y á cuyo desarrollo ha contribuido W. OSTWALD, *se funda en la hipótesis que consiste en suponer que en una reacción química entre cuerpos disueltos son los iones libres los que intervienen, y que la potencia de la reacción es proporcional al número de estos, cuyo principio ya había sido previsto por HITTORFF.*

Una confirmación de esta hipótesis es, que tanto los fenómenos de descomposición química como los de la conductibilidad eléctrica dependen del desdoblamiento de las moléculas en otras más sencillas, y que sin esta disociación no se comprende ni la descomposición, ni el transporte de las cargas eléctricas por los *iones*.

Pero el argumento más poderoso es la concordancia numérica de los valores de la actividad química obtenidos por los antedichos procedimientos con los que representan las conductibilidades eléctricas de los mismos cuerpos.

En el cuadro siguiente están colocados en la columna I los números que representan las conductibilidades eléctricas de las soluciones normales de los ácidos, y en la II los coeficientes de inversión del azúcar de caña por estos cuerpos.

Acidos.	Conductibilidades	Coefficientes de
	eléctricos.	inversión del azúcar
	I	II
Clorhídrico.	100'000	100'0
Bromídrico.	100'100	111'0
Nítrico.	99,600	110'0
Etano-sulfónico.	79'900	91,0
Isethiónico.	77'800	92'0
Benceno sulfónico.	74'800	104'0
Sulfúrico.	65'100	73'2
Fórmico.	1'680	1'53
Acético.	0'424	0'400
Monocloracético.	4'900	4'84
Dicloracético.	25'300	27'1
Tricloracético.	62'300	75'4
Glicólico.	1'340	1'31
Metilglicólico.	1,760	1'82
Etilglicólico.	1'300	1'37
Diglicólico.	2'580	2'67
Propiónico.	0'325	,
Láctico.	1'040	1'07
β -Oxipropiónico.	0'606	0'80
Glicérico.	1'510	1'72
Pirúbico.	5'600	6'49
Butírico.	0'316	,
Isobutírico.	0'311	0'335
Oxálico.	19'700	18'6
Malónico.	3'100	3'08
Sucínico.	0'581	0'55
Málico.	1'340	1'27
Tartárico.	2'280	,
Racémico.	2'630	,
Pirotartárico.	1'080	1'07
Cítrico.	1'660	1'73
Fosfórico.	7'270	6'21

La relación que presentan estos valores pone fuera de duda que la actividad química de una substancia del tipo de las sales ácidos y bases, es proporcional al número de moléculas disociadas ó *iones*, y explica la existencia de coeficientes específicos de afinidad dependientes de la naturaleza de las substancias y no de la reacción.

Según la teoría de ARRHENIUS, los ácidos que en disoluciones medias se encuentran más fuertemente disociados son los más enérgicos; y los ácidos débiles que no lo están sino muy poco, á medida que se diluyen adquieren más actividad, existiendo un máximo para todos ellos que corresponde á la disociación total, no existiendo ningún ácido más enérgico que el clorhídrico en las soluciones ordinarias porque está muy cerca de su máximo de disociación. *Y como la conductibilidad eléctrica está relacionada con el número de los iones, y se mide por la velocidad de estos deducida de la disminución de la cantidad del cuerpo disuelto en las partes del soluto que rodean á los electrodos correspondientes, practicando esta valoración se puede llegar á los coeficientes de disociación que miden la afinidad química.*

En efecto: se observa que la conductibilidad eléctrica molecular (1) aumenta con la disociación y la dilución llegando á un máximo $C_{m\infty}$ cuando la *ionización* es completa.

El grado de disociación D , ó la fracción del electrolito disociado para una concentración dada, es la relación entre la conductibilidad molecular C_m para esta concentración, y el valor máximo á dilución infinita

$$D = \frac{C_m}{C_{m\infty}}$$

El valor $C_{m\infty}$ no se puede determinar directamente para los ácidos orgánicos, que en general son malos conductores, pero se puede obtener indirectamente de la conductibilidad máxima molecular de las sales sódicas respectivas, restando la velocidad del *ion* sódico 41'1, y agregando la del hidrógeno 285,8, lo cual

(1) La conductibilidad eléctrica molecular es la que presentan las disoluciones acuosas conteniendo una molécula gramo de la substancia disuelta.

puede hacerse por que la conductibilidad molecular de los electrolitos depende de la velocidad que tienen sus *iones* libres (1).

La relación entre la disociación D y el volumen de la solución ó diluciones

$$\frac{D^2}{(1-D)V} = K$$

cuya fórmula dada á conocer por OSTWALD (2) ha sido confirmada por VAN 'T HOFF (3).

El valor de K, que es la relación entre la conductibilidad molecular y el volumen de la disolución, es constante para todos los ácidos monobásicos y para algunos bibásicos débiles, cualquiera que sea la concentración, siendo, por lo tanto, una magnitud característica de dichos cuerpos que mide su actividad química.

La determinación de estas constantes de un gran número de ácidos, ha demostrado que se hallan en relación con su composición química y su constitución molecular:

Según esta hipótesis, el estado de disociación ó el número de *iones* libres determina la velocidad de la reacción en el caso de la inversión del azúcar de caña, por ejemplo, porque al lado de una substancia no electrolizable está la electrolítica activa que puede ejercer su influencia libremente.

Si fueran las dos electrolíticas y estuvieran completamente disociadas no actuarían entre sí, y la mezcla estaría sometida á las leyes de las simples disoluciones.

Pero si una substancia fuertemente disociada, y otra que lo está muy poco coexisten en la disolución, las dos actuarán entre sí hasta que las partes disociadas, si tienen un *ion* común, estén en la misma relación que las diluciones.

ARRHENIUS llama *isohídricas* á las disoluciones que no modifican su estado de disociación al mezclarlas, para lo cual es sólo necesario y suficiente, que las concentraciones de un mismo *ion* sean iguales, ó que la fracción disociada sea inversamente proporcional á la densidad de cada cuerpo en la mezcla.

De modo, que si se mezclan dos soluciones *no isohídricas, ó heterohídricas*, reaccionan una sobre otra hasta convertirse en *isohídricas*.

(1) Para todo lo relativo á la medida de la conductibilidad eléctrica véase KOHLRAUSCHW Wied. Ann. 11—653. — OSTWALD—Jour. ph. Chem. 32.300 y 33.353; y también *Les Théories Physico-Chimiques* par A. REYCHER, pág. 199—Bruxelles.—1897.

(2) Zeit. phys. chem. 11, 36 y 270.

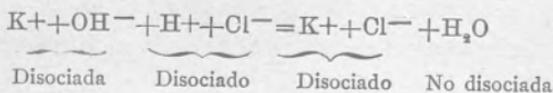
(3) Zeit. phys. chem. 11. 777.

Si se unen una solución diluida de ácido clorhídrico, que contiene los iones H^+ y Cl^- , con otra también diluida de una sal $M+R^-$, es preciso, para que el equilibrio se produzca, que los iones positivos y negativos estén en equilibrio de disociación con relación á todos los compuestos posibles.

Si el ácido de la sal está fuertemente disociado al estado libre, el equilibrio entre el hidrógeno (H) del ácido clorhídrico, y el radical (R) existirá de una manera aproximada.—Pero si por el contrario, el ácido de la sal está poco disociado, como por ejemplo el acético, el radical de este ácido y el hidrógeno del clorhídrico se combinarán para formar las moléculas RH no disociadas, hasta que el ácido formado sea isohídrico con el clorhídrico restante.

Tal es la teoría de la sustitución de un ácido por otro en una sal.

La neutralización de un ácido por una base, como por ejemplo la del clorhídrico por la potasa, se explica según esta teoría por la ecuación siguiente:



Vemos, por tanto, que no hay combinación del ácido con la base, puesto que permanecen disociados el cloro y potasio como lo estaban antes: lo que hay es combinación del oxidrilo de la base con el hidrógeno del ácido.

Y así se comprende por que el calor de neutralización de los ácidos y las bases fuertes es independiente de su naturaleza, estando representado por un valor constante, que es el de la formación del agua á partir del oxidrilo y el hidrógeno.

Y así se explica también, porque en los ácidos débiles poco disociados se encuentran números diferentes.

Estos iones activos que se mueven, según la nueva teoría cargados de electricidad en el seno de las disoluciones diluidas, tienen gran importancia para explicar muchos fenómenos fisiológicos, tales como los observados por NASSE acerca de la pérdida de la irritabilidad de los músculos de la rana en soluciones salinas diferentes; los terapéuticos de las sustancias medicamentosas, como v. gr. las diferentes propiedades del fenol ordinario, según que esté disuelto en aceite, glicerina ó agua; y también sirve la teoría para poder darse cuenta del gran valor terapéutico de las cantidades pequeñísimas de algunos compuestos que entran en las aguas minerales, y á las que deben probablemente su acción medicinal. Y por último: pueden servir para explicar racionalmente las sorprendentes propiedades de los cuerpos observadas por NÆGELI y denominadas *oligodinámicas* (1).

(1) Una hipótesis muy interesante para explicar las propiedades físicas de los cuerpos en soluciones diluidas, puede leerse en el discurso de apertura del docto profesor de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. D. Enrique Urios y Gras.—Curso de 1897-98.

XI.

Agentes externos influyentes en las transformaciones químicas.—La influencia de los agentes externos en la producción de los fenómenos químicos es muy variable, y en muchos casos esencial. *Sin su intervención no se realizaría transformación alguna de orden químico, permaneciendo los átomos de los cuerpos en equilibrio, cuyo estado depende en gran parte de dichas causas influyentes.*

Las acciones mecánicas, el calor, la luz, la electricidad, y, por último, la naturaleza y cantidad de los cuerpos reaccionantes, son las que más nos interesan, entre las influencias externas que vamos á estudiar.

Raras veces actúa una sola.

En la mayor parte de los casos obran simultáneamente, ya neutralizando las unas á las otras, ó bien concurriendo á un mismo efecto.

Así que es muy difícil distinguir y separar sus acciones, pero teóricamente es preciso estudiarlas por separado, y establecer en cuanto es posible su modo especial de actuar.

Hay ciertas transformaciones que se producen por la influencia del choque ó la percusión, por la de la presión, y otros modos de movimiento de las masas de los cuerpos.

La mayor parte de las veces los fenómenos producidos con la intervención de dichos agentes pueden ser también determinados por la acción del calor, pero esta no es idéntica en todos los casos á las acciones mecánicas.

Una de las causas influyentes mejor estudiadas es la presión, pero vamos á exponer antes algunas observaciones referentes á otras influencias externas también de caracter mecánico.

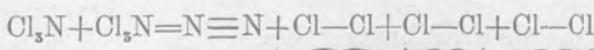
Influencia del choque ó la percusión en las transformaciones químicas.—Muchas sustancias pueden descomponerse por la acción del choque ó la percusión entre los cuales se hallan los compuestos que tienen mucho oxígeno unido con un cuerpo combustible. A esta clase pertenecen los nitritos, los nitratos, las combinaciones nitriladas y los percloratos de **radicales orgánicos**, cuyos cuerpos tienen su oxígeno en todo ó en parte ligado directamente con el nitrógeno ó el cloro, elementos que á causa de su poca afinidad no se hallan unidos sino muy debilmente, en tanto que los átomos de carbono ó hidrógeno lo están con grande energía. De modo que, si por una agitación brusca ó por los movimientos producidos por una elevación de temperatura, los átomos de oxígeno se aproximan á la esfera de atracción de los del hidrógeno ó del carbono, se comprende que se unan entre sí, y que se descomponga el cuerpo desalojándose el nitrógeno ó el cloro.

Pero hay un número bastante considerable de compuestos *inestables inorgánicos* que no tienen elementos combustibles. Tales son por ejemplo, los del cloro con el oxígeno, el anhídrido permangánico, algunas combinaciones oxinitrogenadas, etcétera. Y lo son también las combinaciones del nitrógeno con el azufre, el selénio, cloro, bromo, iodo, cobre, plata, oro, y, por último, los compuestos orgánicos llamados *diazóicos*.

En todos estos compuestos los átomos se encuentran en un estado de equilibrio inestable que se transforma fácilmente en otro estable. Admitiendo que los elementos libres están constituidos por átomos aislados, como se decía antes, la descomposición de muchos de estos cuerpos es inexplicable. No se podría comprender como el choque ó la percusión destruyen los compuestos del nitrógeno con el cloro, ó los del mismo cuerpo con

el azufre, porque aun teniendo estos elementos poca afinidad el uno para el otro, es preciso admitir una fuerza capaz de vencerla y de producir el cambio, tanto más cuanto que la descomposición se verifica con explosión y con gran desarrollo de calor.

Hoy se explican estos fenómenos por la atracción que ejercen unos sobre otros los átomos similares de los elementos. Si, por ejemplo, el clórico nitroso ó cloramida $2\text{Cl}_3\text{N}$ se descompone en N_2 y 3Cl_2 , esto es debido á que la afinidad entre los átomos homogéneos del nitrógeno, y entre los del cloro, es más fuerte que la que existe entre los del primero y segundo cuerpo. Por lo tanto, dicho compuesto origina otros dos, en los cuales los elementos están unidos más enérgicamente que en el primitivo.



De esta manera nos damos cuenta, no sólo de la descomposición de los cuerpos citados, sino de la de todos los que son análogos, como por ejemplo, los compuestos diazóticos, en los que el grupo de dos átomos de nitrógeno que ellos contienen $-\text{N}=\text{N}-$ se transforma en nitrógeno libre $\text{N} \equiv \text{N}$.

Si los productos de la descomposición de un cuerpo líquido ó gaseoso son también gaseosos en todo ó en parte, generalmente se efectúa aquella con explosión y de ordinario con gran desarrollo de calor.

La explosión depende, no sólo de la naturaleza esencial de las substancias que se descomponen, sino también de las circunstancias externas que determinan la descomposición, y más particularmente de la especie de causa externa que produce el desequilibrio de los átomos y de los obstáculos que se oponen al desenvolvimiento de los productos gaseosos de la descomposición.

El choque determina tanto más fácilmente una explosión cuanto más viva es la acción mecánica. La percusión de una masa pequeña, pero dura, es más eficaz que la de una gran masa dotada de pequeña velocidad y blanda. En ciertos casos el cho-

que puede ser reemplazado por el calor, pero en otros es imposible. La nitroglicerina, por ejemplo, arde tranquilamente cuando se inflama, en tanto que la percusión la hace detonar con violencia.

Y sucede frecuentemente, que una pequeña cantidad de una substancia actuando como excitadora al descomponerse, determina la explosión de otra que por la acción de un cuerpo más explosivo que el primero, y en mayor cantidad, no le haría, detonar. Estas diferencias provienen, según L. MEYER, del ritmo vibratorio provocado por la primera explosión, de tal suerte que los átomos no pudiendo ser puestos en vibración más que por movimientos de longitud de onda determinada, son entonces arrastrados más lejos que de ordinario de sus posiciones de equilibrio inestable, y por consecuencia son conducidos á una nueva forma de equilibrio estable.

La violencia ó la lentitud de la descomposición, depende, sobre todo, de la resistencia que experimentan los gases producidos durante la reacción á su desenvolvimiento.

Con muchos cuerpos el obstáculo más ligero, tal como una hoja de papel, basta para transformar una descomposición tranquila en explosión violenta. El cloruro de nitrógeno detona con una fuerza mucho mayor si se recubre de una delgada capa de agua, en tanto que al aire libre no hace explosión con más violencia que su congénere el ioduro de nitrógeno.

Esta influencia de un obstáculo sólido proviene, sin duda, de que las partículas gaseosas animadas de una grande velocidad, retroceden en su camino al chocar con aquel, y transmiten así su movimiento á las partículas situadas detras que no han detonado.—De este modo se explica por qué muchas substancias son más explosivas en el aire que en el vacío.

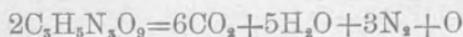
La estabilidad de las materias explosivas es muy variable. Así que en tanto el ioduro y cloruro de nitrógeno pueden hacer explosión al más ligero contacto con una barba de pluma, otros cuerpos, tales como la nitroglicerina, el ácido pícrico y sus sales, exigen para detonar golpes de martillo muy violentos, aun estando colocados sobre una superficie dura. Esta diferencia en

las propiedades explosivas de los cuerpos, *depende de la naturaleza, del número y de la concatenación de los átomos de que están formadas sus moléculas.*

Para los que contienen pocos átomos y un corto número de elementos, como por ejemplo el cloruro y el sulfuro de nitrógeno la naturaleza de aquellos y más particularmente la fuerza con que están unidos, son las causas influyentes; pero la facilidad de la descomposición no sólo depende de la fuerza total de afinidad que actúa en la combinación, sino también de su intensidad entre los átomos que no están saturados. Y la descomposición se efectuará tanto más fácilmente, cuanto más débil sea la primera y la segunda más enérgica. *La explosibilidad de un cuerpo, depende también del lugar que ocupan los átomos en la molécula y de los movimientos de que están animados.*

El número y el encadenamiento de los átomos ejercen una influencia muy grande sobre la potencia explosiva de las combinaciones complejas. *Y es tanto mayor, cuanto más se aproxima la cantidad de oxígeno contenida en la molécula á la que se necesita para la combustión completa de carbono y del hidrógeno de la misma ó de otros elementos combustibles.*

Así, por ejemplo, en la glicerina trinitrada [$C_3H_5(NO_3)_3$] se ve que la cantidad de oxígeno se aproxima mucho á esta condición. Si la detonación se efectúa con arreglo á la igualdad siguiente,



se observa que hay un átomo de oxígeno en exceso. Y los derivados de la glicerina que contienen menos grupos NO_3 son también menos explosivos; pero si la nitroglicerina se une con algodón pólvora, que contiene un exceso de carbono y de hidrógeno, la explosión se hace más violenta.

Y del mismo modo se observa que el ácido pícrico ó trinitrofenoles bastante explosivo, en tanto que los dinitrofenoles lo son muy poco, y los mononitrofenoles no lo son.

Por otra parte se comprueba, que un grande exceso de oxígeno unido con el nitrógeno puede disminuir la explosibilidad

de un cuerpo, si al mismo tiempo disminuye también el número de átomos de carbono y de hidrógeno. Así el nitroformo es explosivo y el nitrocarbono no lo es.

Las propiedades explosivas de los compuestos orgánicos nitrilados se ha observado que se exaltan cuando se sustituye su hidrógeno por los metales. El picrato potásico, por ejemplo, es mucho más explosivo que el ácido pírico libre, y otro tanto sucede con los fulminatos de plata, de mercurio, y otras sales del ácido fulmínico desconocido al estado libre.

Influencia de las vibraciones sonoras en las transformaciones químicas.—Todas las relaciones que existen entre la *Acústica* y las transformaciones químicas, están resumidas en las siguientes líneas.

Se han efectuado ingeniosas experiencias por NOBEL y ABEL, CHAMPION y PELLET, BERTHELOT, THOMSEN, SPRIGMÜHL y otros Químicos.

Se ha admitido durante algún tiempo, que los cuerpos explosivos pueden detonar por la influencia de notas musicales que obran sobre los cuerpos haciéndoles vibrar al unísono; pero aunque esta teoría es muy seductora, los resultados prácticos obtenidos hasta el presente no la comprueban de una manera incontestable.

Las explosiones de la nitroglicerina, del algodón pólvora, y sobre todo la del ioduro de nitrógeno, que ha sido el sujeto de las principales observaciones relativas á este punto, se atribuyen más que á las ondas sonoras, *al choque y las fricciones de los soportes, siendo estos últimos los que en realidad vibran al unísono.*

MR. BERTHELOT, en vista de los resultados poco satisfactorios alcanzados por las experiencias realizadas por otros Químicos, ha operado con gases y líquidos, por considerarlos más convenientes para la propagación del movimiento vibratorio propiamente dicho que los sólidos. Ha escogido cuerpos descomponibles con desprendimiento de calor á fin de reducir el papel del movimiento vibratorio á provocar exclusivamente la reacción, sin obligarle á realizar otro trabajo en virtud de su energía propia.

Los procedimientos empleados han sido los dos siguientes:

1.º—A una de las ramas de un gran diapasón movido por un interrup-

tor eléctrico, y dispuesto horizontalmente, unía un frasco de 200 cm³ de capacidad conteniendo el gas ó el líquido sometido á las experiencias, y la otra rama la cargaba con un peso equivalente.

Las vibraciones simples efectuadas por el frasco, valoradas por procedimientos ópticos, eran 100 por segundo de tiempo.

2.º—Llenaba del gas ó el líquido sometido á examen un tubo de vidrio de 3 cm de diámetro y de capacidad de 400 cm³, mantenido horizontalmente, y cerrado por sus dos extremos, haciéndole vibrar longitudinalmente mediante una rueda horizontal provista de un fieltro mojado. Este aparato, construido por KÆNIG, realizaba 7.200 vibraciones por segundo de tiempo.—La intensidad de la nota producido era casi intolerable.

He aquí los resultados obtenidos operando con el ozono, el hidrógeno arseniado, el ácido sulfúrico en presencia del etileno, el agua oxigenada, y el ácido persulfúrico.

Ozono.—El oxígeno empleado contenía 0,058 g de ozono por litro. Con el diapasón el estado vibratorio se mantuvo durante hora y media, y la cantidad de ozono contenido en la mezcla gaseosa, después de este tiempo, era exactamente la misma. Se procedió después con ozono húmedo y no descendió su proporción en la mezcla, ni se produjo agua oxigenada.

Con el tubo y la rueda se mantuvo la mezcla gaseosa en vibración durante media hora y la cantidad del gas ozono seco no varió absolutamente nada.

Vemos, pues, que á pesar de ser el ozono un gas que se convierte espontáneamente en oxígeno de una manera lenta y continua (29 miligramos por cada 24 horas) con desprendimiento de calor, su transformación no se acelera por un movimiento vibratorio de 7.200 vibraciones por segundo prolongado durante media hora.

Su descomposición espontánea no puede, por tanto, atribuirse á la influencia de las vibraciones sonoras que afectan constantemente á todos los cuerpos de la naturaleza.

La ausencia de tal reacción tampoco se explica por una influencia inversa, porque el tubo lleno de oxígeno y sometido al mismo experimento no sufrió modificación alguna.

Hidrógeno arseniado.—Un movimiento análogo comunicado á un tubo de este gas, y cerrado á la lámpara, no le altera.

A las 24 horas comenzó á recubrirse de un barniz de arsénico metálico, pero es exactamente el mismo tiempo que hubiera tardado en realizarse el fenómeno aunque la acción mecánica vibratoria no hubiese actuado sobre el gas.

Esta substancia se reduce á sus elementos desprendiendo 36,7 calorías, es muy inestable, y á pesar de esto se ve que las vibraciones sonoras no aceleran su descomposición.

Etileno y ácido sulfúrico.—La combinación lenta de estos dos cuerpos tampoco se acelera por el movimiento vibratorio, y en cambio se realiza

con suma facilidad por la influencia del choque producido por una masa de mercurio.

Agua oxigenada.—Encerrando 10 cm⁵ de solución de dicha substancia conteniendo 9mg de oxígeno activo, en un frasco de 250 cm⁵, no han experimentado cambio alguno por causa del movimiento del diapason sostenido durante media hora; y otro tanto se ha comprobado durante el mismo tiempo con el tubo de 7.200 vibraciones por segundo.

Y por último: con el ácido persulfúrico se han obtenido los mismos resultados negativos.

La experiencia, escribe BERTHELOT, prueba que las vibraciones sonoras, aún las más rápidas, no ejercen influencia directa en las transformaciones químicas; ó en otros términos, los cuerpos son estables cuando se les somete á la influencia de las vibraciones sonoras, en tanto que se transforman fácilmente por la de las vibraciones etéreas.

Esta diferencia en el modo de acción de las dos clases de vibraciones no debe de extrañarnos, si se tiene en cuenta que las sonoras más agudas son incomparablemente más lentas que las luminosas y caloríficas.

Influencia de la presión en las transformaciones químicas.—Las transformaciones químicas pueden agruparse, desde el punto de vista de la influencia de la presión, en dos clases, si se compara la suma de los volúmenes ocupados por los cuerpos antes y después del cambio. La primera comprende las reacciones acompañadas de un aumento de volumen, y la segunda por el contrario, de una disminución de éste.

El cambio producido por la acción del ácido sulfúrico sobre el carbonato cálcico pertenece á la primera clase, porque la suma de los volúmenes de los cuerpos resultantes $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ es mayor que la de los volúmenes de los cuerpos primitivos reaccionantes $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Y, por el contrario, la reacción entre el óxido de calcio y el gas carbónico $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{Ca}$ pertenece á la segunda clase, porque el volumen del carbonato cálcico formado es menor que el de los cuerpos del primer miembro.

La influencia de la presión sobre estas dos clases de reacciones es muy diferente. Se han ocupado en este estudio CAILLETET, (1) PFAFF. (2) BERTHELOT, (3) QUINCKE, (4) BEKETOFF, (5) REI-

(1) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. — XLIV. — 1250.

(2) Neues Jahrbuch für Mineralogie. — 1871.

(3) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. — LXXXV. — 1017.

(4) Naturforscher t. V. pág. 4.

(5) Bulletin de la Societe Chimique de Paris. — 1858 — 14,

CHER (1), HOUTON LABILLARDIERE, (2) JOUBERT, (3) y principalmente el sábio Químico belga WALTHÈRE SPRING (4) profesor en la Universidad de Lieja.

Según CAILLETET una presión entre 60 á 120 atmósferas impide la acción de los agentes químicos mas enérgicos. El zinc, por ejemplo, no reacciona con el ácido sulfúrico en estas circunstancias.

PFUFF ha comprobado los resultados de CAILLETET empleando para sus experiencias un cristal de cuarzo en el que había practicado una cavidad cilíndrica que la cerraba por una placa de chauchú, y después con otra de acero. El aparato podía resistir una presión de 2.000 atmósferas sin romperse.

Introduciendo en la oquedad ácido nítrico y espato cálcico, ha observado que la reacción se detiene á 60 atmósferas, siendo la temperatura de 15°, y que el ácido sulfúrico y el zinc no reaccionan ya á 80 atmósferas.

Resultados idénticos ha obtenido con otros cuerpos, deduciendo que ciertos fenómenos físicos y químicos que al realizarse aumentan el volumen de los cuerpos que los presentan, nunca se efectúan cuando alguna fuerza estorba su dilatación.

BERTHELOT dice, que la presión no modifica la afinidad entre el ácido sulfúrico y el zinc, sino simplemente la naturaleza y la superficie de acción del metal, recubriéndose éste de una capa gaseosa adherente, en tanto que el ácido se satura en las partes próximas á él. Cuanto más se atenúa esta doble causa de debilitación, más rápida es la acción química, pero en todos los casos, lenta ó rápida, prosigue en tanto que hay ácido que saturar y zinc que disolver.

El límite de la reacción, escribe BERTHELOT, no es otro que la explosión de los vasos en que se efectúa (5).

(1) Etudes de Dynamique Chimique por J. H. VAN 'T HOFF 1884.—Amsterdam página 42.

(2) Ann. Phys. et Chim. (2). VI 304.

(3) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris.—LXXVIII 1855.

(4) Bulletin de l'Académie Royale de Belgique (2). t. XIX. n.º 5; 1880.

(5) Ann. de Chim. et de Phys. (5) t. XII, pag. 310.—1876.

QUINCKE en una memoria publicada en el mes de Febrero de 1877, pág. 119 de los *Anales de Poggendorff*, dice, que cuando el ácido sulfúrico se pone en contacto con el zinc, la presión del hidrógeno producido en los primeros días era de $1\frac{1}{2}$ á 10 atmósferas, que se elevó en 5 meses á 45 atmósferas, y en 7 años á 162 atmósferas.

BEKETOFF mediante la presión ha conseguido sustituir la plata en combinación con los ácidos, por el hidrógeno.

MR. REICHER ha demostrado en el laboratorio de VAN T'HOFF, que una presión de 16 atmósferas basta para producir la transformación del azufre monosimétrico en rómbico á 96° , temperatura á la cual operando á la presión ordinaria se efectúa el cambio inverso.

W. WEYL (1) ha conseguido combinar el amoniaco y el óxido mercúrico á una baja temperatura y fuerte presión, obteniendo así una base amonio-mercúrica análoga á la de MILLON.

HOUTON LABILLARDIERE ha observado que por un enrarecimiento ó disminución de presión se produce la inflamación de una mezcla de hidrógeno fosforado y de aire contenida en tubo largo y resistente, cerrado por un extremo y abierto por el otro, é introducido en una probeta profunda con mercurio.

MR. JOUBERT ha comprobado que para la oxidación del azufre y del arsénico la presión del oxígeno debe estar comprendida entre dos límites determinados. Y un fenómeno análogo ha observado GUNNING, ilustre profesor en la Universidad de Amsterdam, respecto á la oxidación de los vapores del fósforo. En este caso una tensión especial favorece la transformación química, y una presión pasando de cierto límite priva al oxígeno de su poder oxidante sobre el fósforo.

MR. PAUL BERT (2) ha demostrado la influencia que el aire comprimido tiene en las fermentaciones diaxísticas como en las propiamente dichas.

Ha observado que una cierta presión detiene y hasta llega á suprimir completamente la putrefacción y las oxidaciones que la acompañan.

(1) Poggendorff's Analen der Physik und Chemie. t. CXXXVI, pág. 601.—1864.

(2) Ann. de Chim, et de Phys. (5) t, VII, pág. 145.—Fev. 1876.

Afirma, que las reacciones químicas que dan origen en el interior del organismo de los animales á la formación del ácido carbónico exhalado, y á la cantidad de urea excretada, disminuyen extraordinariamente al paso que aumenta la presión del aire.

Bajo la influencia del oxígeno á fuerte tensión las combustiones correlativas del movimiento en los seres vivos se debilitan, y hasta pueden ser anuladas según el grado de presión.

La oxidación de los tejidos se detiene completamente cuando la presión llega á un cierto límite.

Desde el 19 de Diciembre hasta el 8 de Enero del año 76, estuvo sometido un trozo de músculo á una tensión de oxígeno correspondiente á 44 atmósferas de aire, y al cabo de este tiempo no exhalaba ningún olor. Durante estos 20 días no había absorbido la menor cantidad de oxígeno, ni había producido la menor porción de gas carbónico. Otro fragmento igual mantenido en el aire á la presión normal, estaba en putrefacción completa y había consumido 3,4 litros de oxígeno,

Pero de todas las experiencias realizadas para demostrar la influencia de la presión en las transformaciones químicas, las más interesantes y concluyentes, son, sin duda alguna, las efectuadas por W. SPRING de Lieja.

Los resultados han sido los siguientes:

Cuando se mezclan en frío limaduras de cobre y azufre groseramente pulverizado, no se produce acción química alguna entre ambos cuerpos á la presión ordinaria, pero á 5.000 atmósferas y á la temperatura de 15° la combinación es completa. Se forma sulfuro cuproso (SCu_2), cristalizado, negro, y no se distingue con el microscópio ni la menor partícula de cobre metálico.

En esta reacción la disminución de volumen durante la combinación es tal, que 138 volúmenes de $\text{Cu}_2 + \text{S}$ se convierten en 100 volúmenes de SCu_2 . De modo, que *por la influencia de la presión los cuerpos adquieren el estado que corresponde á la disminución de volumen antes indicada.* Y efectuándose á la presión ordinaria por la influencia del calor, resulta que este agente y la afinidad realizan un efecto equivalente á 500 atmósferas en las condiciones citadas de la experiencia.

Una mezcla grosera de cloruro mercuríco (Cl_2Hg) y de limaduras de cobre (Cu) sometida á una presión de 5.000 atmósferas origina cloruro cuproso (Cl_2Cu_2), y visto el producto de la reacción al microscópio, se observan multitud de gotitas de mercurio (Hg).

Mezclando imperfectamente ioduro potásico (IK) y cloruro mercuríco (Cl_2Hg) bien secos, los dos cuerpos no reaccionan sensiblemente á la temperatura y presión ordinarias, pero cuando se comprime la mezcla de estos cuerpos, que es blanca, á 2.000 atmósferas. se forma un bloque rojo compuesto de ioduro mercuríco (I_2Hg) y cloruro potásico (ClK). La reacción inversa no se efectúa.

Una mezcla de sulfuro de hierro (SFe) y de azufre (S) comprimida fuertemente, da un producto negro insoluble en el ácido sulfúrico.

La experiencia ha demostrado también, que si se comprime suficientemente el azufre prismático, ó el plástico, se obtiene azufre octaédrico; y el fósforo amorfo parece cambiarse en fósforo metálico por la acción de la presión.

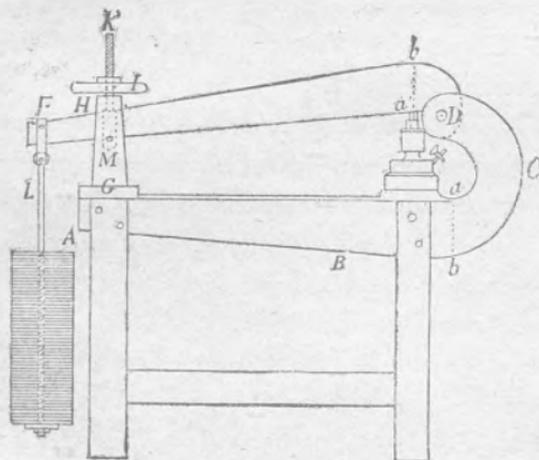


Fig. 33.—Prensa de W. SPRING (1)

En resumen: se observa que reaccionan químicamente por la influencia de la presión, todas aquellas mezclas en que la suma de los volúmenes específicos de los cuerpos reaccionantes es menor que la del producto que resulta. Y también la presión cambia los cuerpos amorfos en cristalizados.

(1) La prensa de WALTHÉRE SPRING empleada para el estudio de la influencia de la presión en las transformaciones químicas, representada en la fig. 33, se com-

En todos los casos *el cuerpo sometido á dicha influencia se transforma en una variedad más densa.*

Así, por ejemplo, *el azufre prismático, que tiene un peso específico 1'96, se transforma en azufre octaédrico, cuya densidad es igual á 2'05.*

Se infiere, por tanto, que el estado que adquieren los cuerpos está en relación con el volúmen que se ven obligados á ocupar por la influencia de fuerzas exteriores actuando sobre ellos.

Los resultados precedentes pueden ser de grande utilidad para el *Mineralogista* y el *Geologo*. El poder que tienen muchos cuerpos de cristalizar cuando se les comprime explica la formación de muchos minerales.—No se puede dudar de que la presión ha existido durante la formación, por ejemplo, de los cristales de cuarzo. La prueba está en que muchos encierran anhídrido carbónico líquido.

Y de otra parte, MR. W. SPRING ha comprobado que el sulfuro de arsénico amorfo, el de plomo y el de zinc, cristalizan á una presión de 6.000 atmósferas; que la alúmina se vuelve transluciente á 5.000; y, por último, que la turba belga de Spa y la holandesa de Drente se cambian á una presión de 6.000 atmósferas, en un bloque teniendo todo el aspecto de la hulla.

pone de una pieza de fundición A. B. C. de 1,30 de longitud, soportada por cuatro pies de madera de encina unidos por fuertes travesaños. A partir de la sección *ab*, dicha pieza se encorva, como representa el grabado, y se une con una palanca de hierro dulce DF, de longitud de 1,50, cuyo extremo libre pasa por una ranura vertical practicada en una columna de fundición GH, que la sirve de guía, estando en este punto sostenida por un estribo que se puede elevar ó descender mediante un tornillo K.

Los pesos con que se carga la palanca son discos de fundición que se coloca sobre un platillo suspendido por una varilla L, de su extremo F.

La parte del aparato en que se hace la presión (no visible en la figura) se compone de un cilindro de acero fundido, seccionado en dos según un plano que pasa por un eje, y con un orificio central en toda su extensión también cilíndrico.

Estando así formada esta pieza de dos partes, es fácil extraer de su interior los bloques sólidos de las sustancias sometidas á la presión.

Las dos porciones reunidas del cilindro entran por un extremo en una cavidad practicada en una placa gruesa de fundición que sirve de base, y para impedir que por

en términos que no se distingue de un trozo natural de este cuerpo (1)

Influencia del calor en las transformaciones químicas.

— *El calor ejerce una grande influencia en las transformaciones químicas (combinaciones, descomposiciones, transformaciones alotrópicas é isoméricas) y en todos los fenómenos de orden físico ó material que la naturaleza nos presenta.*

PICTET ha demostrado que sin su concurso no podrían realizarse los fenómenos químicos.

En efecto: poniendo en contacto el ácido sulfúrico concentrado con el hidrato potásico á una temperatura de 125° bajo cero no actúan entre sí.

El ácido sulfúrico y el amoniaco concentrados tampoco reaccionan á —80°, y el mismo ácido y el cloruro de sódio permanecen inactivos á —50.

El carbonato sódico puede coexistir al lado del ácido sulfúrico sin entrar en reacción á la temperatura de 30° bajo cero.

Una solución alcohólica de cloruro de bario no precipita por el ácido sulfúrico á —85°, y otra de nitrato de plata no sufre alteración ninguna por el ácido clorhídrico á la temperatura de 125° bajo cero.

El sódio en presencia del alcohol ó del ácido sulfúrico no produce fenómeno alguno á —80°.

La potasa y la fenoltaleina no muestran la menor coloración á —135°, comenzando el enrojecimiento á —100°.

el otro extremo se separen, se adapta una tuerca que permite aproximar fuertemente las dos mitades,

En el orificio central del cilindro se introduce un pistón, sobre el cual actúa la palanca, y transmite la presión á otro más pequeño que comprime á su vez el polvo puesto de antemano en el interior del cilindro. Una campana de bronce, que es la visible en la figura, recubre toda esta parte del aparato, y se halla provista de una llave que permite hacer el vacío, si se quiere aumentar la presión.

El platillo suspendido del extremo de la palanca puede cargarse hasta con 1000 Kg. llegando la presión á 25,520 atmósferas, y si fuese necesario, hasta 100.000; pero en este caso es preciso renovar el pistón de acero á cada operación.

(1) La presión como factor externo de las *reacciones reversibles* véase más adelante (Equilibrios químicos).

Y por último: *una solución alcohólica de tornasol permanece azul á -120° en presencia del ácido sulfúrico.*

Resultando de estos y otros experimentos efectuados por PICTET, *que á temperaturas menores de 130° no hay reacción química posible*, cualesquiera que sean los cuerpos puestos en presencia, existiendo una cierta temperatura límite para todas ellas, á la que se realizan espontáneamente.

La temperatura más baja á que una transformación química se produce, y que se designa, cuando los cuerpos son combustibles, con el nombre de *temperatura de inflamación*, varía mucho según la naturaleza de los cuerpos reaccionantes y el estado en que se encuentran.

Los cuerpos que forman los compuestos más estables, y á los que atribuimos las afinidades más enérgicas, son los que necesitan las más altas temperaturas, como por ejemplo el oxígeno, el nitrógeno, el carbono y muchos metales. Y por el contrario, los cuerpos cuyas combinaciones se destruyen más fácilmente son los que reaccionan á temperaturas más bajas.

Las combinaciones del cloro y el azufre, que se producen directamente á 90° bajo cero, se destruyen con facilidad; y en cambio el mismo cuerpo halógeno y el carbono, que no pueden combinarse directamente, producen compuestos muy difíciles de destruir.

Estas diferencias son debidas á que los cuerpos simples no están formados de átomos aislados, sino de moléculas cuya cohesión debe ser disminuida por el calor antes de que los átomos puedan formar parte de otros compuestos. Y además, cuanto mayores sean las afinidades de dichos átomos entre sí, mayor tiene que ser la temperatura para que la reacción se produzca.

Así vemos, que el carbono, por ejemplo, no puede reaccionar más que á una temperatura elevada, á causa de la tendencia de las masas químicas elementales ó átomos de dicho cuerpo á unirse entre sí; y de la misma manera se explica la indiferencia del nitrógeno á bajas temperaturas para entrar en combinación.

El movimiento calorífico que es necesario comunicar á los cuerpos para producir las transformaciones químicas *depende de la cohesión molecular, de la mayor ó menor fuerza con que están unidos sus átomos, y de su estado cinético interno.*

En nuestros laboratorios producimos mediante la acción del calor, combinaciones, descomposiciones, transformaciones alotrópicas é isoméricas: esto es, toda clase de fenómenos químicos.

Resultando la combinación de los cuerpos de la acción recíproca de sus átomos, y siendo su efecto el cambio de naturaleza de estas masas que forman las moléculas reaccionantes, se comprende fácilmente que en muchos casos no pueda efectuarse aquella, *interin la cohesión ó fuerza que retiene unidas las moléculas de cada substancia, ó á lo menos de una de ellas, no haya disminuido, y tanto éstas como sus masas elementales puedan moverse libremente.*

Así vemos, *que mezclando á la temperatura ordinaria el azufre y el hierro, estos dos cuerpos no se combinan; pero calentando la mezcla, el azufre se funde, su cohesión disminuye, sus moléculas adquieren cierta movilidad, y poniéndose en íntimo contacto con las del hierro el cambio se realiza.*

Otras veces la acción del calor no produce cambios de estado, sino que aumentando la energía propia de las masas reaccionantes de los cuerpos en presencia, cuando llegan á adquirir la que es necesaria para que el cambio se verifique, éste se efectúa. *Una mezcla, por ejemplo, de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno á la temperatura ordinaria no se combinan, aunque su cohesión puede considerarse como nula, en tanto que la combinación es instantánea y violentísima cuando se acerca una llama ó un cuerpo incandescente. Y otro tanto sucede con el iodo y el hidrógeno que requieren también la acción del calor para convertirse en ácido iodhídrico.*

Vemos, pues, *que si bien hay cuerpos como el fluor y el hidrógeno, por ejemplo, que puestos en contacto se unen inmediatamente con gran desarrollo de calor, hay otros que requieren el empleo de una energía extraña á la del sistema, que provoca su unión, ó bien realizando sólo un cierto trabajo preliminar, como en las reacciones exotérmicas antes indicadas del azufre y el hierro, el oxígeno y el hidrógeno, ó bien co-*

municando al sistema durante todo el tiempo que tarda en efectuarse el cambio la energía necesaria para que este se verifique, como en el caso del yodo é hidrógeno (combinación endotérmica).

De donde resulta, que es preciso distinguir, cuando de explicarse trata la acción del calor sobre los fenómenos químicos, estos dos casos: primero, cuando las reacciones son *exotérmicas*, y segundo, cuando son *endotérmicas*.

En el primer caso la magnitud del *trabajo preliminar*, que no hace otra cosa más que *provocar las reacciones*, es frecuentemente de fácil valoración.

Supongamos, en efecto, que la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno ha sido determinada á una temperatura T de 500° .

El trabajo efectuado por el calor será, según BERTHELOT, el producto de esta temperatura por los calóricos específicos de los cuerpos primitivos $T \times (C + C_1)$, ó sea $0'0103 T = +5'15$ cal. para 8 gramos de oxígeno y 1 de hidrógeno.

Pero en el segundo caso, esto es, *cuando hay absorción de calor en el acto de unirse los cuerpos (combinaciones endotérmicas) la magnitud del trabajo realizado por esta forma de la energía es de otro orden*, observándose que las combinaciones de entonación térmica positiva van acompañadas generalmente de una contracción ó disminución de volumen de los cuerpos que intervienen, y por el contrario de una dilatación las de tonalidad térmica negativa.

Y en este último caso resulta, que el compuesto encierra más energía que los elementos aislados, siendo éste el caracter común al cianógeno, acetileno, óxido nítrico, y á todos los cuerpos que desempeñan el papel de verdaderos radicales compuestos, cuya energía hace al sistema comparable á los elementos más activos.

Cuando así se provoca una combinación endotérmica, por la intervención de un agente particular distinto de las afinidades propiamente dichas, una circunstancia fundamental es, que intervienen dos acciones contrarias haciéndose mutuamente equilibrio.

Estas son: la *energía química* que tiende á realizar, según BERTHELOT, las reacciones capaces de desprender la mayor can-

tividad de calor, y en oposición á aquella la *energía calorífica* que tiende á producir las reacciones contrarias.

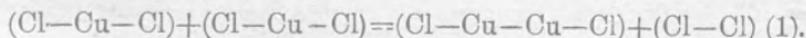
Y á veces estos diferentes efectos se complican y se superponen, como sucede cuando se origina el acetileno por calefacción del formeno ($2\text{CH}_4 - 3\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2$) con absorción de calor, y luego se transforma aquel en bencina ($3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$) y otros carburos condensados, con desarrollo considerable de energía calorífica.

Y estas cantidades de calor que acompañan á la producción de los compuestos, son debidas no sólo á la saturación de las afinidades químicas, sino también al trabajo interno necesario para la ruptura de los lazos que unen las masas reaccionantes, para los cambios de estado, y para las variaciones en general de las fuerzas vivas del sistema.

El calor produce también numerosas descomposiciones, como por ejemplo, la del clorato potásico en cloruro y oxígeno, la del anhídrido hipocloroso en oxígeno y cloro, y la del carbonato cálcico en cal y gas carbónico, etc., etc.

Y se comprende fácilmente, que el movimiento calorífico transmitido á las moléculas de los cuerpos, aumentando la velocidad de los movimientos vibratorios y la distancia de los átomos que componen aquellas, deba llegar un momento en que la energía cinética adquirida sea suficiente para vencer la afinidad química y las substancias se descompongan.

Y en muchos casos, como dice L. MEYER, esta acción térmica va acompañada de otra ejercida por la afinidad de los cuerpos resultantes de la descomposición. Escribe este sábio, que cuando se descompone por el calor el cloruro cúprico con producción de cloruro cuproso y cloro, el fenómeno pudiera explicarse admitiendo que no es un efecto del calor, sino de la afinidad de los átomos homogéneos del cloro entre sí, y los del cobre.



(1) Les Theories Modernes de la Chimie par LOTHAR MEYER ouvrage traduit de l'alleman par Albert Blocht II, pág. 31. 1887. --París.—G. Carré Ed.

Y lo más probable es, que las dos acciones se adicioneen ó sumen en la mayoría de los casos complicando el fenómeno.

Al hacer el estudio de *las descomposiciones producidas por la acción del calor*, es preciso también distinguir las que son *endotérmicas* de las *exotérmicas*; esto es, aquellas que absorben energía de las que la pierden.

En el caso de ser la descomposición endotérmica, ó de entonación negativa, el calor que es necesario comunicar al cuerpo para destruir los lazos que le mantienen en su estado actual, es precisamente el mismo que perdieron los elementos al combinarse si han de volver á su estado inicial.

Así, por ejemplo, para descomponer los óxidos de plata (Ag_2O) y de mercurio (HgO) habrá que comunicarles 7 y 31 calorías respectivamente, que son las que perdieron los elementos al combinarse y producir estos cuerpos.

En el caso de ser las descomposiciones exotérmicas ó de entonación positiva, como sucede v. gr. en la citada del anhídrido hipocloroso, basta iniciarlas, y después continúan por sí mismas, aumentando en cada momento la velocidad de descomposición á causa del calor desprendido, pudiendo llegar á ser explosivas.

Se afirma de una manera general, por algunos autores de obras de Química, que si una combinación es exotérmica, la descomposición necesariamente ha de ser endotérmica y viceversa.—Pero esto no es exacto: tanto la combinación como la descomposición de un mismo cuerpo puede efectuarse de muy diferentes maneras, según las condiciones en que se opera, á no ser el compuesto binario y no tener más que un solo modo de descomposición. El nitrato amónico, por ejemplo, se descompone parcialmente á 100° en amoníaco y ácido nítrico, con absorción de calor; y á 250° , en protóxido de nitrógeno y agua con desprendimiento de calor.—Y existen cuerpos exotérmicos con modos de descomposición también exotérmica, como por ejemplo la nitroglicerina y otros.

Y por último: existen ciertas descomposiciones parciales producidas por el calor, como la del carbonato cálcico en vasija cerrada, que están caracterizadas por la propiedad que tienen los productos de la descomposición de regenerar el compuesto

primitivo, en cuanto cesa de actuar aquel agente, ó se varía la cantidad de los cuerpos en presencia. *Estas descomposiciones parciales ó limitadas, que son del más alto interés, las estudiaremos en otro lugar de esta obra.*

Pero no terminaremos sin consignar, que la afirmación hecha también con carácter de absoluta certeza, por algunos autores de obras de Química, *acerca de que ningún cuerpo puede formarse á una temperatura superior á la en que se descompone, es inexacta. Basta fijar la atención en lo que pasa cuando se calienta á diferentes temperaturas en vasija cerrada el carbonato cálcico, y cuando se aumenta la tensión del gas carbónico ó se disminuye; y en el acetileno, que se descompone al rojo y se forma á la temperatura elevadísima del arco voltaico; ó en el cianuro amónico, que se disocia al rojo obscuro, pero se prepara al blanco poniendo en presencia el carbono, nitrógeno é hidrógeno, que son los productos de su disociación: cuyos fenómenos han sido previstos teóricamente antes de que la experiencia los revelase.*

Y finalmente: mediante la acción del calor se producen también cambios alotrópicos é isoméricos.

MM TROOST y HAUTEFEUILLE han obtenido el ozono por la acción directa del calor, haciendo pasar el oxígeno por un tubo de porcelana calentado á 1000°, atravesado por otro de plata mantenido á 10° mediante una corriente de agua.

El azufre se presenta en numerosos estados alotrópicos producidos por la acción del calor, lo mismo que el selénio y el telurio.

El fósforo calentado en el vacío, en el nitrógeno, en el hidrógeno, ó al abrigo de toda influencia oxidante, se transforma en numerosas variedades del rojo amorfo, según la temperatura, diferenciando entre sí por su calor específico, densidad, etc.

El boro y el silicio en sus diversos estados pueden servir también de ejemplos de esta clase de transformaciones producidas por el calor.

MR. MOISSAN ha reproducido artificialmente el diamante negro y el transparente, utilizando la alta temperatura del

horno eléctrico, y la fuerte presión producida al solidificarse la fundición de hierro (1).

El *grafito artificial ordinario* y el *eléctrico* de calor marrón son también producidos principalmente *por la energía calorífica*.

Y por último: de los trabajos de PIONCHON, OSMOND y LE CHATELLIER resulta, que del hierro por la acción del calor se obtienen dos estados alotrópicos por lo menos. Y otro tanto sucede con muchos metales. Para la explicación de estos fenómenos alotrópicos véase págs. 410 á 414.

Cuanto á las transformaciones isoméricas, citaremos solo la del cianato amónico en urea, producida por la acción del calor y los numerosos ejemplos de isomería originada por la emigración de átomos y el mismo agente (Véase pág. 435).

Influencia de la luz en las transformaciones químicas (2).—La luz, considerada como un modo de movimiento vibratorio del *éter*, actuando sobre los cuerpos *puede producir, como el calor, combinaciones, descomposiciones, transformaciones alotrópicas é isoméricas*. Los rayos luminosos que provocan dichos cambios reciben el nombre de **actínicos**; y las sustancias capaces de transformar la energía luminosa en química se denominan **sensibles**.

*El conjunto sistemático de conocimientos adquiridos acerca de la influencia de la luz en los fenómenos químicos, se llama **Fotoquímica**.*

Una de las reacciones más conocidas y mejor estudiadas, incluida en el primer grupo citado de fenómenos (*combinaciones*), es *la unión del cloro con el hidrógeno libre*.

Esta reacción fotoquímica, descubierta por GAY-LUSSAC y THENARD (3), no se verifica en la obscuridad, pero se realiza

(1) Comptes Rendus de l' Académie des Sciences de Paris, CXVI.

(2) Para no dar demasiada extensión en nuestra obra á esta parte de la Química—que la tiene muy grande,—hemos creído conveniente aumentar el número de las notas bibliográficas, con el fin de que los que leyeren puedan ampliar su estudio con el de los trabajos originales más importantes.

(3) Combinaison du Cl et. H.—*Ann de Chim. et Phys, t. II. pág. 128-186,*

instantáneamente y con detonación, por la influencia directa de la luz solar, de la eléctrica, la del magnésio, etc.: la difusa la provoca lentamente (1).

Los mismos sabios observaron, que *la mayor parte de los gases hidrocarbonados reaccionan con el cloro mediante el concurso de dicho agente*. El acetileno, por ejemplo, se une con dos átomos del cuerpo halógeno á la luz difusa, y con cuatro mediante una iluminación viva.

El bromo, el iodo, y sus combinaciones, son mucho menos sensibles á la luz, que el cloro y sus compuestos correspondientes (2).

Una mezcla de volúmenes iguales de vapor de bromo é hidrógeno no detona por la influencia de las radiaciones solares, la unión sólo se produce cuando se concentran sobre la mezcla con una lente.

Las oxidaciones producidas por el oxígeno libre sobre muchas substancias se provocan ó se activan, en gran número de casos, por las radiaciones luminosas. Esto es lo que se observa en la oxidación al contacto del aire de los aceites volátiles (3), la esencia de trementina, (4) los petróleos, (5) las grasas, (6) las resinas, (7) los alcalóides, (8) y, por último, en la des-

(1) DRAPER.—Note sur les actions chimiques de la lumière.—*Journ. de Pharm.* (3), t. XIX y XXVIII, pág. 253.

(2) CAREY LEA.—*Ann. Journ. de Sillimann* (2), t. XXXII, pág. 98 y VOGEL.—Photographie et chimique de la lumière.—1876.

(3) LALLEMAND.—*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LVIII, pág. 404.—CHASTAING.—De la lumière dans les actions chimiques.—*Ann. de Chim. et Phy.* Juin.—1877.

(4) WRIGHT.—*Bull. Soc. Chim.* t. III, pág. 320.—GERHARDT.—*Traité de Chimie*, t. III pág. 846 á 852.—SOBRERO.—Essence de terebenthine humide et lumiere.—*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIII, pág. 66.

(5) KUHLMANN.—*Comptes Rendus*, t. XLI, p. 470-538.

(6) CLOEZ.—Influence de la lumière et de la chaleur sur l'oxydation des matieres grasses exposées á l'air (Thèse de l'Ecole sup. de Pharm. de Paris).

(7) BECQUEREL. *Traité de la lumière, ses causes et ses effets*. t. II. página 98.

(8) CARLES.—Etude sur les Quinquines (Thèse pour l'Ecole de Pharm. de Paris.—DE VRIJ.—Quinidine.—*Journ. de Pharm.* (3), t. IX, p. 398.—FLUCKIGER.—Modification de la Quinine.—*Rep. de Pharm.*—Août, 1878, p. 360.—O. HESSE.—

trucción lenta ó rápida de las materias colorantes (1)

La energía luminosa activa también los fenómenos de oxidación producidos por el ácido crómico (2), el nítrico, sales ferricas (3), de urano (4), oro y platino (5).

Entre las descomposiciones producidas por la luz, la primera que fué observada en 1727 por SCHULTZE, es la del cloruro de plata que se ennegrece por la acción de dicho agente, y ha sido estudiada por DAVANTE y GIRARD (6), RICHE (7), BECQUEREL (8), TOMASI (9) y otros muchos Químicos.

Los compuestos del bromo y iodo (ioduros y bromuros) se vió después que también se descomponen por las radiaciones luminosas (10), y que el ácido iodhídrico gaseoso, y en disolución, parda dejando el iodo libre (11). El agua de cloro pierde su color por la acción de los rayos actínicos (12); los hipocloritos (13), los hipobromitos é hipoioditos se disocian; el ácido

Formation de la Quinine.—*Rep. de Pharm. t. VI, p. 441.*—PASTEUR.—Sur le sulfate de quinine.—*Comptes Rendus, t. XXXVIII, pag. 110.*—SCHIFF.—Preparation au soleil de paraconicine.—*Ann. de Chim. et Phys.—Janvier. 1873.*—TANRET.—Sur l'érgotinine.—*Comptes Rendus, t. LXXXI, pag. 896.*—WERTHEIN.—Sur la conicine.—*Jour. für prak. Chem. 1862. t. XLXXVI. et.*

(1) PRINCEPS et PREISSER.—Dissertation sur la nature des matieres colorantes organiques.—*Journ. de Pharm. et Chim. (3) t. v.*—CHEVREUL.—*Memoires de l'Académie des Sciences. t. XVI, pag. 53.*

(2) POITEVIN.—*Ann. de Chim. et Phys. (3). t. LXII; pag. 192.*

(3) CHASTEING.—Action de l'air et de la lumière sur les medicaments. pag. 81

(4) TUNNY.—Sur les sels d'urane.—*Bull. Soc. Chim. 1865, t. II, pag. 320.*

(5) Dict. de WURTZ.—Art. Lumière.

(6) Sur le AgCl insolé.—*Bull. Soc. Chim. 1864, t. I, pag. 395.*

(7) Acción de la lumière sur le ClAg.—*Journ. de Pharm. et Chim. (4) t. VI. pag. 354.*

(8) Traite de la lumière, t. II, pag. 84.

(9) *Journ. Pharm. et Chim. 1879, pag. 293.*

(10) BAYARD.—Actions sur le IAg.—*Comptes Rendus, t. X, pag. 387.*—CAREY LEA *Ann. Journ. de Silliman (2), t. XXXI, pag. 98.*—VOGEL.—*Bull. de la Soc. Chim. t. XXI.—1874.*

(11) LEMOINE.—Acción de la lumière sur IH gaz et sur sa solución.—*Ann. de Chim. (5) t. XII.—Octobre 1877.*

(12) BONIS.—Chlore et CyH au soleil.—*Ann. de Chim. et Phys. t. XXXI, página 442*—BUNSEN y ROSCOE.—Eau chlorée.—*Pogg. Ann. t. XCVI, pag. 597 y t. XCXVIII, pag. 304*—DRAPER.—*Journ. de Pharm. (3) t. IX, pag. 398.*

(13) FORDOS ET GÉLIS.—Hypochlorites transformes en chlorites.—*Journ. de Pharm (3) t. XXVIII pag. 75.*—RICHE.—*Journ. de Pharm. (4) t. VI, pag. 354.*

sulfuroso se transforma en ácido sulfúrico y azufre (1), la solución de hidrógeno sulfurado se descompone en azufre y en agua (2), los sulfuros y polisulfuros alcalinos también se alteran más rápidamente por la acción de la luz (3), el ácido nítrico se resuelve en agua, oxígeno y anhídrido nitroso-nítrico; los arsenitos pasan á arseniatos; y por último, los óxidos y las sales de plomo y mercurio (4), las de cobre (5), hierro (6), molibdeno (7) y urano (8), presentan numerosos ejemplos de este género de descomposiciones fotoquímicas.

Los ácidos oxálico (9) y cianhídrico (10), los tartratos cuproalcalinos (11), los prusiatos (12), el cloroformo (13) y iodoformo (14), los éteres, especialmente los nítricos (15), el azúcar en

(1) MORREN.—Action de la lumière sur le gaz sulfureux.—*Comptes Rendus* LXIX, pág. 699.

(2) LEPAGE.—Hydrogène sulfuré (conservación de la 'solución').—*Journ. de Pharm. et Chim.* (4) Avril.—1867.

(3) CHASTAING.—Action de l'air et de la lumière sur les médicaments Chimiques.—Paris.—1879.

(4) ULOTH.—Year Book of Pharm. 1871, pág. 185.—LEVOL.—Air humide et lumière sur l'oxyde de plomb *Ann. de Chim. et Phys.* t. XLII, pág. 196.

(5) BECQUEREL.—Traité de la lumière etc. pág. 99.

(6) POITEVIN.—Ann. de Chim. et de Phys (3), t. CXII.—CHASTAING.—Action de l'air et de la lumière etc. pág. 81.

(7) PHIPSON.—Sur les sels de molybdene.—*Bull. de la Soc. photochim.* t. XI, pág. 286.

(8) TUNNY.—Sur les sels d'urane.—*Bull. Soc. Chim.* 1865, t. III, pág. 320.

(9) BÉXIO.—Alteration d'une solution faible d'acide oxalique.—*Bull. de la Societ. Chim.* t. XIII, pág. 420.

(10) GAUTIER.—Sur CyH.—*Ann. de Chim. et Phys.* 1866.—BOUILLAY.—Alteration du CyH.—Acide azulmíque.—*Journ. de Pharm.* t. XVI, pág. 182. BUSSY y BUIGNET.—*Journ. de Pharm.* 1863.

(11) PATERSON.—*Chemical News* t. XXV, pág. 149.

(12) DRAPER.—*Bull. de la Soc. Chim.* t. VII, pág. 209.—VOGEL y KIRMAYER.—*Journ. Pharm.* t. XLIII, pág. 248.

(13) HAGER.—Sur les alterations du chloroforme.—*Union. Pharm.* 1868 página III.—COMAR.—Sur le chloroforme, (Thèse de l'Ecole Sup. de Pharm. de Paris pág. 55.)

(14) HUMBERT.—*Journ. de Pharm.* (3), t. XXIX, pág. 352.

(15) TYNDALL.—Descomposition photochimique de certaines matieres organiques *Rev. des cours. scien.* t. VI, pág. 242.—1869.

solución acuosa (1), el fulmicoton (2) y numerosos compuestos de la llamada antes série aromática, se alteran profundamente por la acción de la luz. Y por último: *el gas carbónico se descompone por los rayos actínicos de la luz solar en presencia de la clorofila de los vegetales, cuyo fenómeno es de la más alta importancia en la Fisiología vegetal* (3).

Entre los *fenómenos alotrópicos* producidos por las radiaciones luminosas podemos citar el que nos muestra *el fósforo en vapor* (4) ó *el que está disuelto en sulfuro de carbono* (LALLEMAND) *al transformarse en fósforo rojo*; y el que observamos en la solución sulfocarbónica de *azufre octaédrico*, al cambiarse en azufre insoluble por la acción de la citada forma de la energía.

Y por último: *entre los cambios isoméricos* originados por el movimiento vibratorio luminoso, *tenemos los que nos ofrecen los carburos pirogenados fluorescentes, tales como el antraceno; los interesantísimos de la erythrocentaurina estudiados por MÉHU* (5), *las transformaciones de la quinina* (6), *conicina* (7), etc.

El mecanismo de las transformaciones fotoquímicas es hasta el presente desconocido, á pesar de las numerosas experiencias realizadas por los Físicos y Químicos.

(1) RAOULT.—Action de la lumière sur le sucre.—*Ann. de Chim. et Phys* (4) t. XXIII, pág. 291.—CLASSEN.—*Journ. für prak. Chem.* t. CIII pág. 447.—KREUSLER.—*Deut. Chem. Gesell.* t. VIII. pág. 93.

(2) DE LUCA.—Action de la lumière sur le fulmi-coton.—*Comptes Rendus* 1864 *Juin*.—PAYEN.—Sur le coton poudre.—*Comptes Rendus*, t. LIX, pág. 415.

(3) JODIN et PASTEUR.—Action de la lumière sur le chlorophylle, *Journ. de Pharm. et Chem.* (4), t. I. pág. 58.—VAN TIEGHEN, *Comptes Rendus* t. LXV.—1867. CAILLETET.—Action de la lumière sur les végétaux.—*Ann. de Chim et Phys.* (4) t. XIV.—CLOEZ.—Action des rayons verts sur les végétaux.—*Journ. Pharm. et Chim.* t. VII, pág. 293.

(4) E. KOPP.—Phosphore rouge.—*Comptes Rendus*, t. XVIII, página 871.—SBHRETTER.—Modification du phosphore.—*Jour. de Pharm.* (3), t. XIX, pág. 316.—THENARD.—Phosphore, t. I, pags. 122 y 233.—TROOST y HAUTEFEUILLE.—Phosphore.—*Comptes Rendus*, t. LXXVII. pág. 76.

(5) Recherches sur la petite centaurée (Thèse de l'Ecole de Pharm. de Paris).

(6) BROUGHTON.—First Report of the government quinologist at the cinchona plantation.—CARLES.—Etudes sur les Quinquines.

(7) SCHIFF.—Preparation au soleil de paraconicina. Loc. citato.

Es indudable, que la fuerza viva de las vibraciones etéreas luminosas se comunican en ciertas reacciones á los cuerpos y se transforma en energía química; pero el modo como se verifican los cambios lo ignoramos.—*Sólo sabemos, que cada reacción particular se produce por la influencia de grupos de rayos de cierta longitud de onda*, que son para la luz lo que las temperaturas diferentes para el calor, y cuya actividad está ligada con la *absorción óptica*.

Una substancia sensible á la luz es alterada, según HERSCHEL, *por los rayos luminosos que ella absorbe*, lo cual ha sido comprobado por CHASTAING, BUNSEN, ROSCOE, MORREN, GERNEZ y el DR. JOSÉ M.^a EDER de Viena, al estudiar la síntesis fotoquímica del ácido clorhídrico y otras muchas substancias.

En efecto: la luz que atraviesa un largo tubo lleno de cloro observaron estos últimos sábios que era después ineficaz para provocar la unión de los elementos constitutivos de dicho ácido por causa de la falta de los rayos azules y violados absorbidos por el cuerpo halógeno. Y el mismo fenómeno se produce operando con disoluciones de otras substancias, como por ejemplo, la de oxalato férrico y cloruro platinoso-potásico que hace inactiva la luz sobre el papel preparado con la misma solución mixta.

Se sabe también, que ciertas substancias llamadas **excitantes ópticos** hacen más sensibles á los cuerpos con que se hallan mezcladas, para aquellos rayos que ellas absorven, como sucede con la eosina y la anilina verde, que sensibilizan algunas sales para los rayos rojos y verdes.

Y se ha comprobado, que toda substancia capaz de combinarse con alguno de los cuerpos separados por la influencia de la luz, favorece siempre el fenómeno fotoquímico, cuando la reacción es exotérmica (NAMIAS). Estos cuerpos que facilitan la descomposición del cuerpo sensible á la luz se llaman **sensibilizadores ó excitantes químicos**.

En resúmen: de los numerosos trabajos cualitativos realizados hasta el presente acerca de la influencia de la luz en las transformaciones químicas, resulta que, aun cuando no puede establecerse una línea divisoria entre la *acción oxidante de los*

rayos rojos y la reductora de los violados, porque todos los del espectro pueden ser oxidantes ó reductores, según el cuerpo sobre que actúen, *en general puede afirmarse, que los primeros oxidan y los segundos reducen las combinaciones de los metales*. Para los compuestos de los metalóides, como por ejemplo *el ácido nítrico, el sulfuroso, el iohdídrico, etc., se ha observado que los rayos actínicos son generalmente los azules y violados*.

Y por último: *para las substancias orgánicas los rayos violados son generalmente oxidantes*.

Los trabajos fotoquímicos cuantitativos hechos hasta ahora han dado resultados poco satisfactorios, y ofrecen grandes dificultades porque las radiaciones luminosas absorbidas durante una reacción no se convierten totalmente en trabajo químico, puesto que hay calefacción simultánea; y además en muchos casos una porción de la misma luz reaparece en forma de rayos de refrangibilidad inferior, como sucede, por ejemplo, con las substancias fluorescentes, (sulfato de quinina, esculina, etc.), que hacen sensibles, disminuyendo su refrangibilidad, los rayos ultraviolados del espectro.

Esto no obstante, FAVRE y SILBERMANN (1) han tratado de medir la acción aislada de cada clase de rayos sobre la mezcla de cloro é hidrógeno en volúmenes iguales, empleando cincuenta tubos de vidrio cerrados por un extremo, llenos de dicha mezcla gaseosa, que los colocaron invertidos á lo largo de una de las paredes, también de vidrio, de una cuba conteniendo agua salada, y de tal manera dispuestos, que resultaba fácil proyectar sobre ellos las radiaciones luminosas de distinta coloración. Por la influencia de las luces de colores diferentes se producía gas clorhídrico, que al ser absorbido por el agua de la cuba determinaba el ascenso de este líquido en el interior de los tubos, siendo tanto mayor, cuanto más grande era la cantidad formada de ácido clorhídrico de cada uno de estos. Y trazando después la curva correspondiente á los niveles interiores, ésta represen-

(1) *Ann. de Chim. et Phys.*, t. XXVII, pág. 500.

taba la intensidad relativa de la acción fotoquímica correspondiente á cada color del espectro.

La curva obtenida era distinta según la hora del día y el estado higrométrico de la atmósfera, porque los rayos ultravioletados son absorbidos en gran cantidad por el aire húmedo.

BUNSEN y ROSCOE (1) repitieron estos trabajos perfeccionándose y haciendo uso de un aparato fotoquímico muy sencillo. De las medidas hechas por estos sabios resulta que la acción de la luz es progresiva, ó va aumentando poco á poco, hasta llegar á un máximun, que es siempre el mismo cuando la composición de la mezcla gaseosa es idéntica, é igual la intensidad de la luz.

Al aumento progresivo de la acción fotoquímica le dieron el nombre de *inducción luminosa*, y observaron que cuanto mayor es la cantidad de la mezcla gaseosa, más lenta es la inducción; que cuánto más se acercan las cantidades de los gases mezclados á las relaciones en que se combinan, la inducción es más rápida; y, por último, que la intensidad de la luz acelera también la inducción pudiendo llegar á ser la combinación explosiva.

A partir del *máximun* de inducción la cantidad de ácido clorhídrico que se produce en la unidad de tiempo es constante, y las que se forman en tiempos iguales por la influencia de luces de colores diferentes son proporcionales á la intensidad de estas, ó mejor, de sus rayos activos. Y como según la teoría de las ondulaciones la intensidad de cada color es proporcional al cuadrado de la amplitud de la vibración, é inversa de su duración, resulta que la cantidad de ácido clorhídrico formado es proporcional á la fuerza viva de los rayos actínicos; pero en realidad de verdad la que es necesaria para la transformación del cloro é hidrógeno en dicho ácido no ha sido medida hasta ahora con exactitud.

Los resultados obtenidos son del mismo orden, como dice Berthelot (2), que los que se conseguirían si se quisiera determi-

(1) Mesure d' action photochimique.—*Ann. de Chim et de Phys.* (3), t. LV pá-gina 352.

(2). *Essai de Mécanique Chimique*, t. II, pág. 402.

nar la cantidad de calor producido por la combustión del fósforo de una cerilla, pesando la madera á que ha prendido fuego, quemada en un hogar.

En efecto: durante la unión del cloro con el hidrógeno se realiza un trabajo positivo enorme, trabajo que es casi imposible separar y distinguir del que ha realizado la luz (1).

De modo, que si bien empleando grandes precauciones el procedimiento de BUNSEN ha dado resultados comparables, el principio del procedimiento es incorrecto.

Para llegar á la solución del problema es preciso evidentemente escoger un fenómeno diferente: es decir, una descomposición endotérmica en la cual sea la luz causa eficiente de la reacción, y no una exotérmica en la que no hace otra cosa más que provocarla.

El Químico NAMIAS (2) ha hecho algunos estudios teniendo en cuenta el calor de reacción, con el fin de interpretar la influencia de los excitantes químicos, y en razón á su importancia vamos á dar cuenta de las principales conclusiones:

El papel de los excitantes químicos es, según este Químico, el transformar una descomposición endotérmica en exotérmica ó menos endotérmica, porque si bien es cierto que la luz produce reacciones de esta última clase, lo hace siempre en mínimo grado, debido á que este agente físico descompone los cuerpos, pero no tiene la propiedad de eliminar bien los productos de la descomposición, como lo hacen el calor y la electricidad, y tienden éstos á unirse produciendo la reacción exotérmica inversa.

El cloruro de plata—que es uno de los cuerpos más sensibles—preparado al estado de pureza absoluta, y fundido, si lo exponemos á la luz de modo que no esté en contacto de substancia

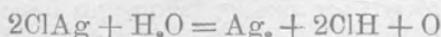
(1) Las condiciones necesarias para que se pueda valorar la energía comunicada por un foco luminoso á una reacción exotérmica han sido indicadas por MR GEORGES LEMOINE en *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*.—25 Février, 1895 (Mesure de l'intensité lumineuse par l'action chimique produite; expériences avec les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique).

(2) Considerazioni fotochimiche é termofotochimique.—*Gazz. Chim. Ital. Vol I. Fasc. I, pág. 35.*—Febbraio, 1896.

alguna capaz de ejercer acción sobre él, incluso el vapor de agua no se producirá descomposición sensible.

Y esto es debido, á que el cloro que se origina en la descomposición de las primeras partículas, ejerciendo una acción contraria determina un estado de equilibrio que la luz no puede alterar. Pero si hay en presencia vapor de agua, el cloro combinado con éste—cuya unión se activa notablemente por la luz—produce ácido clorhídrico, y así se impide la tendencia á la reacción inversa.

La reacción entre el cloruro de plata y el agua, en presencia de la luz, puede representarse por la ecuación siguiente:



La plata se une con el cloruro no descompuesto para formar el subcloruro ClAg_2 , que es relativamente estable á la luz, aun en presencia del vapor de agua, siendo necesario el concurso de sensibilizadores más enérgicos para su descomposición.

El oxígeno al estado naciente se combina con las sustancias orgánicas que se encuentran en el aire, ó con sus mezclas con la sal de plata—cuya tendencia á la oxidación se exalta por las radiaciones luminosas—y desarrollándose en tales combinaciones una cierta cantidad de calor, la energía necesaria para el cumplimiento de la reacción principal experimenta una disminución considerable, relativamente á la que se precisa para descomponer el cloruro y el bromuro de plata puros, que está representada por 47'8 y 51'1 calorías respectivamente.

De una manera análoga explica la acción de todas las sustancias que en lenguaje fotográfico se denominan *sensibilizadores*, terminando su interesante estudio con breves consideraciones acerca de la mezcla de dicromato potásico y gelatina, que por su empleo en los procesos fotomecánicos de estampación son de grande importancia.

Acerca de la acción de las sustancias llamadas *reveladores*, es decir, los cuerpos que hacen sensibles las imágenes producidas por la acción de la luz sobre las placas fotográficas, léase el

trabajo que ha publicado A. GRANGER en la importante REVISTA titulada *Las Actualidades Químicas* (1).

Influencia de la electricidad en las transformaciones químicas.—La energía eléctrica es, después de la calorífica, la que se emplea más frecuentemente para producir reacciones químicas. *Pero al hacer el estudio de este agente, que también origina todo género de transformaciones, se hace preciso que distingamos las cuatro formas en que puede aplicarse, que son las siguientes:*

1.^a—**Arco eléctrico.**

2.^a—**Chispa eléctrica.**

3.^a—**Eñuvio ó electricidad por influencia.**

4.^a—**Corriente eléctrica.**

Acción del arco eléctrico.—Los fenómenos químicos producidos por el arco eléctrico son debidos á la vez á la electricidad, y á la temperatura que se desenvuelve en el arco mismo, que es la más elevada que hasta el presente podemos producir.

Entre los fenómenos químicos á que da origen el arco eléctrico están los cambios isoméricos del carbono, y su combinación directa con el hidrógeno.

El carbono del carbón de madera, los pirogenados, y el diamante mismo, se transforman en grafito por la influencia del arco voltaico,

El carbono se combina también directamente con el hidrógeno, y se engendra el acetileno $2 [C + H] = C_2H_2$, siendo esta unión un ejemplo de combinación directa efectuada con absorción considerable de calor.

Acción de la chispa eléctrica.—La chispa en su trayecto desenvuelve á la vez una temperatura elevada y efectos electro-líticos, de donde resultan diversos fenómenos químicos, tales como la combinación de los gases combustibles con el oxígeno, cuando aquella se hace actuar sobre la mezcla; la descomposición total ó parcial de todos los cuerpos compuestos; la formación parcial del ácido cianhídrico, bióxido de nitrógeno, etc.; la transformación iso-

(1) Les Révélateurs photographiques.—*Les Actualités Chimiques*, t. I, núm. 1.
—Mars-Avril.—1896.—Paris.

mérica permanente del oxígeno en ozono, ó la momentánea del carbono sólido en gaseoso.

Pero conviene distinguir los efectos *de una sola chispa* de los que produce *una série* de estas.

En efecto: si consideramos, como dice BERTHELOT, una mezcla no explosiva, cada chispa no transforma en su trayecto más que una pequeña cantidad de las substancias; pero los efectos se acumulan por la influencia de una série de aquéllas, de tal suerte, que si no acaece complicación alguna el sistema tiende hácia un estado final, que es precisamente el mismo producido en su trayecto.

A veces el estado final corresponde á una sola reacción, como por ejemplo en el caso del cianógeno, hidrógeno fosforado, hidrógeno siliciado é hidruros metálicos, que son descompuestos en sus elementos, y otras es una combinación, *v. gr.* la del óxido de carbono ó la de el hidrógeno puestos en presencia de un exceso de oxígeno, que se unen completamente para formar gas carbónico ó agua; *pudiendo ser, por lo tanto, las reacciones producidas por dicha forma de la energía eléctrica, exotérmicas, como del óxido de carbono y el oxígeno, ó endotérmicas, como la descomposición de la fosfamina é hidrógeno siliciado.*

Y por último: el estado final puede ser el resultado de dos reacciones contrarias que se limitan una á la otra, como en el caso de actuar sobre una mezcla de acetileno é hidrógeno. Y si una de las dos reacciones contrarias desprende calor, y la otra le absorbe, generalmente la energía térmica la suministra la chispa.

Cuando una de las reacciones provocadas por esta forma de la electricidad puede ser producida por la elevación de temperatura, aquélla actúa de dos maneras. En su trayecto desenvuelve un cierto estado de equilibrio, pero eleva al mismo tiempo la temperatura de las partes próximas, y si dicha elevación llega á un grado suficiente puede provocar una nueva reacción, que siendo exotérmica y comunicándose el calor rápidamente de capa en capa, se hace explosiva.

Una sola chispa basta para producir estos efectos, pero se concibe que la presencia de un grande exceso de uno de los componentes, ó de un gas inerte, absorbiendo el calor producido, pueda impedir las reacciones ejercidas en la proximidad del trayecto de la chispa.

Así se consigue combinar sin explosión una mezcla de 2 volúmenes de óxido de carbono y 1 vol. de oxígeno, si se agrega un exceso conveniente de gas carbónico; y otra de 1 vol. de oxígeno y 2 vol. de hidrógeno, si se emplea un gran exceso de uno de los dos gases.

Pero si las mezclas antedichas se someten á una série prolongada de chispas, la proporción de los gases descompuestos va en aumento hasta que se reconstituye la mezcla explosiva, determinándose antes de llegar á este término combinaciones parciales.

Vemos, pues, la diferente acción de una ó de varias chispas sucesivas, y que es posible moderar en el primer caso el calor desarrollado por esta forma de la energía eléctrica aumentando la cantidad de uno de los dos gases mezclados, que obra como refrigerante, poniendo así en relieve la acción propia de la electricidad.

En resúmen: *de una manera general puede decirse, que los efectos químicos de la chispa son comparables á los producidos por una fuerte elevación de temperatura seguida de un brusco enfriamiento, como los obtenidos con el aparato de tubos concéntricos, caliente y frío, de SAINTE CLAIRE-DEVILLE.*

Entre las descomposiciones más importantes producidas por este medio, tenemos las del protóxido, bióxido y peróxido de nitrógeno; la del vapor de agua, gas carbónico, y los carburos de hidrógeno, que dan cuando se prolonga la acción de la chispa, acetileno, carburos poliméricos y carbono é hidrógeno.

Y entre las combinaciones también originadas por la chispa, tenemos la del oxígeno con el hidrógeno; la del nitrógeno libre con el oxígeno, que en presencia de un álcali engendran nitrato potásico según CAVENDISH; la del mismo cuerpo en estado de libertad con el hidrógeno, produciendo amoniaco; y, por fin, su unión con el acetileno, originanda

ácido cianhídrico, cuya reacción ha sido dada á conocer por BERTHELOT.

Acción de la electricidad por influencia ó efluio eléctrico.—El efluio eléctrico es la tercera forma con que la electricidad puede intervenir en las reacciones químicas.

Su acción se produce sin ruido, y como apenas es luminoso, este fenómeno eléctrico se designa algunas veces con el nombre impropio de *descarga oscura*.

Los fenómenos producidos por el efluio tienen grandes relaciones con los que realiza sin cesar la electricidad atmosférica actuando sobre los cuerpos ó seres situados en la superficie de la tierra.

Sus efectos químicos son también *combinaciones, descomposiciones, y transformaciones alotrópicas é isoméricas.*

Uno de los resultados más interesantes es *la transformación alotrópica del oxígeno en ózono efectuada por esta forma de la energía eléctrica.*

Mr. BERTHELOT ha hecho uso de un aparato muy sencillo, constituido por dos tubos concéntricos de vidrio, cargados de electricidad de signo contrario, haciendo pasar con lentitud el oxígeno por el espacio anular.

El nitrógeno y el hidrógeno no sufren modificación alguna permanente por el efluio, pero *el cianógeno se transforma en paracianógeno; y, según THENARD, el acetileno dá origen á polímeros diversos, entre los cuales está el estíroleno. (C₂ H₂)_n.* Otros muchos carburos de hidrógeno se polimerizan también, tales como la esencia de trementina y el benceno, absorbiendo hidrógeno.

Según CHABRIER *la mezcla de nitrógeno é hidrógeno produce amoniaco por la acción de este agente.* El nitrógeno y el oxígeno se unen también, por influencia del efluio de alta tensión, aunque más difícilmente que con la chispa; y en presencia del agua el mismo nitrógeno engendra nitrito amónico, empleando una poderosa bovina de RUHKORFF.

Una mezcla de volúmenes iguales de oxígeno y gas sulfuroso se transforma en anhídrido persulfúrico; y mediante una disposición especial el

iodo se oxida dando anhídrido iodoso y otros compuestos oxigenados (1).

Y por fin: *la bencina, la esencia de trementina, el gas de los pantanos, se unen con el nitrógeno por la influencia del efluvio.*

El papel de filtro húmedo, sometido á la acción de esta forma de la energía eléctrica en una atmósfera de nitrógeno, absorbe dicho gas y se combina con él; y si se sustituye el nitrógeno por el aire atmosférico, y la celulosa por la dextrina, y se opera en vasija cerrada, esta dextrina mediante el calor y los álcalis da amoniaco, después de haber estado sometida al efluvio.

La dextrina y la celulosa que han fijado nitrógeno, después de ocho meses de efluvio á débil tensión, encierran una proporción de nitrógeno comparable á la de los tejidos herbáceos producidos por la vegetación en el mismo tiempo, sin otro auxilio, ó con sólo el concurso de las tensiones eléctricas naturales.

Esta fijación de nitrógeno es tan general como la del oxígeno sobre los vegetales, y se produce sin otra intervención que la acción eléctrica.

De donde resulta, que al hacer el estudio de las causas susceptibles de actuar sobre el desenvolvimiento de los vegetales, es preciso tener en cuenta el estado eléctrico de la atmósfera.

Esta es, sin duda, la causa de la fertilidad indefinida de las praderas de las altas montañas, que no reciben jamás abonos.

Reacciones características de cada una de las formas de la energía eléctrica antes citadas.—Un gran número de reacciones *inmediatas* con la chispa, como por ejemplo la unión del óxido de carbono y el oxígeno, no se efectúan más que *muy lentamente* por el efluvio.

La unión del hidrógeno con el oxígeno *no se verifica por el efluvio*, á lo menos en tanto que las tensiones no se aproximan á las que provocan la descarga disruptiva.

La unión del nitrógeno libre con el acetileno, originando ácido cianhídrico, *se produce sólo por el arco ó por la chispa.*

(1). OGIER.—Action de l'ozone sur l'iode.—*Journ. de Pharm. et Chim. t. XXVII* página 357.

La del carbono con el hidrógeno, ni por el efluvio, ni por la chispa: *sólo se realiza por el arco.*

Las síntesis del anhídrido persulfúrico, la absorción del hidrógeno por los carburos, y la del nitrógeno por las materias orgánicas, etc., *sólo se efectúan por el efluvio.*

Las acciones provocadas á la vez por el efluvio y la chispa están diferenciadas por límites diferentes de equilibrio.

Vemos, pues, que cada forma de la energía eléctrica ejerce una acción especial en las transformaciones químicas.

Acción de la corriente eléctrica — La energía eléctrica, en forma de corriente actúa, en la inmensa mayoría de los casos *como agente de descomposición*; porque si bien se emplea en la actualidad para preparar industrialmente ciertos compuestos, como por ejemplo, la sosa, los cloratos alcalinos, los hipocloritos, el iodoformo, etc., etc., estos cuerpos no son más que el resultado, casi siempre, de reacciones secundarias.

Este medio de descomposición, denominado *electrolítico*, ha sido descubierto por NICHOLSON y CARLISLE, que fueron los primeros que efectuaron el análisis del agua por la electricidad. Los cuerpos descomponibles por las corrientes se llaman *electrolitos*. Las láminas metálicas por las que la corriente entra y sale del electrolito, han recibido el nombre de *electrodos*, de *odos* que en griego significa *vía*. El electrodo por que entra la electricidad positiva recibe el nombre de *anodo* (camino arriba), y el otro por el que sale la positiva y entra la negativa, *catodo* (camino abajo). El componente del electrolito que se separa en el anodo se denomina *anion* de *ana* (arriba) é *ion* (ir), el que queda libre en el catodo *cation* de *cata* (abajo, é *ion* (ir), y entrambos se llaman *iones* de la palabra griega *ionta* que significa *emigrante*. Los *cationes* son en general sustituibles por el hidrógeno en las reacciones químicas, y los *aniones* son residuos halogénicos.

Los electrolitos son cuerpos compuestos, pero todos los compuestos no son electrolitos.— Los hay que conducen la electricidad á la manera de los metales, sin descomponerse, y se denominan *conductores de primera clase*; otros conducen la electricidad des-

componiéndose, que son los *electrolitos ó conductores de segunda clase*; y, por fin, los hay *no conductores* (HITTORFF).

La clase á que pertenece un cuerpo depende, no sólo de su composición, sino también de sus propiedades físicas, y especialmente de su estado de agregación.—*Una misma substancia puede pertenecer á clases diferentes. El bermellón ó sulfuro mercúrico rojo no es conductor, y el negro conduce bien la electricidad* (L. MEYER).

Muchas substancias que no son conductoras al estado sólido se convierten en electrolitos cuando se funden.

Todos los compuestos formados de elementos que conducen metálicamente son también *conductorés de primera clase*, como por ejemplo, las aleaciones; y los compuestos de elementos que no conducen la corriente son igualmente *no conductores*.

Los electrolitos contienen siempre uno de los seis elementos F, Cl, Br, I, O, S.

Y es también un hecho digno de llamar la atención, que muchas substancias al estado de pureza no son conductoras, y mezcladas con otras que tampoco lo son se convierten en electrolitos. En este caso se encuentran ciertas disoluciones electrolíticas formadas por disolventes y cuerpos disueltos que no son conductores. Este fenómeno se explica en la actualidad por la teoría de la disociación de SOANTE ARRHENIUS.

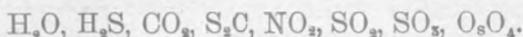
Un carácter que sirve para distinguir los conductores de primera clase de los de segunda, ó electrolitos, es, que la conductibilidad de los primeros disminuye á medida que la temperatura aumenta, y la de los segundos todo lo contrario.

La mayor parte de los cloruros, bromuros y ioduros son electrolitos, cuando se hallan disueltos ó fundidos. Cuando se opera con los percloruros puros, parece que la electrólisis no depende tanto de la naturaleza de los elementos como de su fusibilidad ó de su volatilidad, habiéndose observado que los electrolisables son los que se funden á una temperatura elevada.

Los hidrácidos al estado de disolución en el agua se prestan fácilmente á la electrólisis.

El amoniaco disuelto en el agua se electrolisa difícilmente,

Los óxidos y los sulfuros son en su mayor parte análogos, desde el punto de vista electrolítico, á los percloruros. Los que se volatilizan á una baja temperatura no son conductores. He aquí una lista hecha por BLECKERODE de esta última clase de cuerpos.



Los oxácidos minerales y los ácidos orgánicos producen por la acción de la corriente curiosas transformaciones.

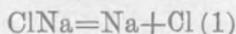
Las bases minerales alcalinas son buenos electrolitos.

Algunos alcaloides dan origen á reacciones coloreadas que sirven para caracterizarlos.

Las oxisales minerales fundidas ó en disolución son electrolisables en su mayor parte.

Si se hace pasar una corriente eléctrica por una sal disuelta ó fundida se tiene en el polo negativo ó catodo el metal, y en el positivo ó anodo el residuo halogénico del ácido, ó el cuerpo halógeno.

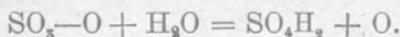
Así, por ejemplo, la sal común se descompone en sodio y cloro



y el sulfato de cobre en SO_4 y Cu



Si el residuo del ácido no puede existir libre, como en el segundo caso citado, se verifican después reacciones secundarias, y cuando la electrólisis se efectúa en disolución acuosa, se excinde el residuo en oxígeno y anhídrido, cuyo último cuerpo se combina á su vez con el agua y da el ácido correspondiente.



Por esto en la electrólisis de las oxisales se separa el metal en el catodo, y el oxígeno se desprende en el anodo, pudiendo demostrarse experimentalmente la formación de ácido libre.

(1) La producción de cloro, bromo y iodo al estado naciente, por la descomposición, mediante la corriente eléctrica, de los cloruros, bromuros y yoduros, no es un hecho sin utilidad.

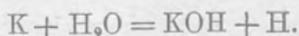
Se ha empleado, por ejemplo, para la preparación de grandes cantidades de ácido tricloracético, y para la obtención del iodoformo. El primero de los citados

Pero si el metal contenido en la sal es capaz de actuar, á la temperatura ordinaria, sobre el agua, se tiene también en el catodo otra reacción secundaria.

Así, por ejemplo, la verdadera electrólisis del sulfato potásico se verifica del modo siguiente:



pero el potasio que resulta libre actúa sobre el agua, separa hidrógeno, y se forma hidrato potásico



De aquí, que los productos finales de la descomposición sean hidrógeno é hidrato potásico de una parte (catodo), y oxígeno y ácido sulfúrico de otra (anodo).

Si coloreamos con tintura azul de violetas el líquido que se somete á la electrólisis, se observa una coloración roja en el anodo y una verde en el catodo.

Y que la descomposición del sulfato potásico y la de las sales semejantes se verifica del modo indicado, se demuestra directamente empleando como eléctrodo negativo el mercurio. El potasio que se separa en este caso forma instantáneamente la amalgama, que si bien reacciona con el agua, lo hace muy lentamente.

La corriente eléctrica descompone también de un modo semejante otras combinaciones. *La potasa cáustica fundida se excinde en K y OH.* El potasio se separa al estado metálico en el polo negativo ó catodo, y actúa lentamente sobre la potasa no descompuesta, dejando en libertad hidrógeno, en tanto que en el polo positivo ó anodo aparece el oxígeno, á consecuencia de la descomposición del peróxido de hidrógeno $(\text{HO})_2$, que se forma primero, según el Químico alemán RICHTER, y se descompone después en agua y oxígeno $[(\text{HO})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}]$.

cueros sometiendo á la acción de la pila una mezcla de dos volúmenes de alcohol y uno de ácido clorhídrico; y el segundo, electrolisando una solución acuosa de cloruro potásico y acetona en presencia de una corriente de gas carbónico. El rendimiento es mayor que por todos los antiguos procedimientos.

También los ácidos experimentan una descomposición análoga, no siendo más que sales de hidrógeno.

Con el ácido clorhídrico las reacciones cambian según el grado de dilución. Si se emplea ácido diluído al décimo, la producción del cloro es muy débil y se forma una gran cantidad de ácido perclórico.

Cuando se quiere preparar una disolución de este ácido como reactivo, la acción de la pila en las condiciones precedentes es un medio seguro, económico y rápido para conseguirlo. Seis elementos BUNSEN dan en 24 horas un líquido que, después de evaporado, precipita abundantemente las sales de potasio, y es suficiente para los usos ordinarios (Riche). Los hidrácidos bromhídrico y iodhídrico dan también ácidos brómico y iódico.

Cuando se electrolisa ácido sulfúrico á un cierto grado de dilución, (1) por cada molécula de ácido sulfúrico que se electrolisa, una doble molécula de agua experimenta también la descomposición, y el ácido se concentra para formar hidratos definidos, que según BOURGOIN son los que realmente se descomponen.

Cuando está muy diluido dicho ácido se descompone en $2H$ y SO_4 . El anión SO_4 da con el agua *ácido sulfúrico y oxígeno* ($SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O$) y los productos finales son el *hidrógeno* y el *oxígeno*. Se forma además una pequeña cantidad de S_2O_7 (anhidrido persulfúrico) como producto secundario, y esto hace disminuir la cantidad de oxígeno (Berthelot).

Los ácidos orgánicos y sus sales alcalinas experimentan generalmente una condensación y una oxidación por la influencia del oxígeno en el anodo ó polo positivo, y en el catodo se desprende hidrógeno.

La electrolisis de los benzoatos alcalinos da en el catodo hidrógeno, y en el anodo oxígeno y ácido benzóico, que cristaliza (Matteucci).

El acetato potásico, si es neutro, produce en el anodo oxígeno y ácido acético, pero si está ligeramente alcalino, hidruro de

(1) El concentrado de azufre en el polo negativo ó catodo.

etilo ó metilo libre ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$), óxido de carbono (CO) y gas carbónico (CO_2).

La presencia del hidruro de etilo (metilo libre) no es de extrañar, porque un oxidante alcalino como el bióxido de bario transforma también el anhídrido acético en gas carbónico CO_2 y $(\text{CH}_3)_2$ metilo libre.

KOLBE ha preparado el *dibutilo* y el *butileno* partiendo de los valeratos; y el enantilato produce, según GOSSLETH y BRAZIER, *hexilo* libre.

BOURGOIN ha electrolisado el ácido fórmico y los formiatos, obteniendo anhídrido carbónico en el anodo, é hidrógeno en el catodo.

Los alcalóides orgánicos son también separables de sus sales y de los materiales organizados en que se hallan por la corriente eléctrica.

A principios de este siglo LASSAIGNE y FENEUILLE aislaron por este procedimiento la *delfina* de sus combinaciones naturales, y la *morfina* de un macerato de opio.

PELLETIER y COUERBE emplearon también este procedimiento para determinar la naturaleza de la *picrotosina* (1).

Cuando se somete á la electrólisis el sulfato neutro de *atropina* se desprenden burbujas gaseosas y el electrodo negativo (catodo) se recubre de cristales de *atropina*. En el positivo (anodo) se desprende oxígeno, después gas carbónico, óxido de carbono, y, por fin, aparece una *intensa coloración amarilla*, que es prueba de la descomposición de la materia orgánica.

Empleando el sulfato ácido se produce en el anodo un olor fuerte de *esencia de almendras amargas*.

Electrolisando el *sulfato neutro de brucina* se desprende hidrógeno en el catodo y todo el oxígeno es absorbido por el alcaloide adquiriendo una *coloración roja de sangre*. Operando con el sulfato ácido la coloración se produce instantáneamente.

La solución del *sulfato de quinina* adquiere en la región del anodo una *coloración roja oscura*, y la sal del mismo ácido con

(1) BOURGOIN.—Thèse d'agreg. á l'Ecole, sup. de Pharm.—París.

la *estricnina* se colora en *amarillo*.—Y de una manera análoga los demás alcalóides producen reacciones de oxidación en el anodo.

BERZELIUS, después de haber practicado gran número de descomposiciones de los cuerpos binarios por la corriente eléctrica, estableció la serie de tensión ó la escala que insertamos, denominada *electro-química*, comprendiendo los elementos más importantes conocidos en su tiempo, comenzando por el oxígeno que es electronegativo, y, por lo tanto, se dirige en las electrólisis al anodo ó polo positivo, y terminando por el potasio, que va al catodo por ser electropositivo.

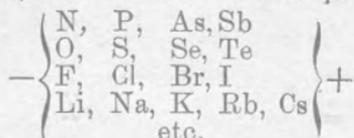
Cada uno de los elementos de esta escala es electropositivo relativamente á los que le preceden, y electronegativo con respecto á los que le siguen, observándose, dice BERZELIUS, que la afinidad entre dos cuerpos es tanto mayor cuanto más electronegativo es uno de ellos y el otro más electropositivo.

Oxígeno—
Azufre
Nitrógeno
Fluor
Cloro
Bromo
Iodo
Fósforo
Carbono
Hidrógeno
Oro
Platino
Hierro
Zinc
Cálcio
Sódio
Potasio+

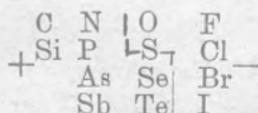
En la actualidad, á pesar de los estudios de R. KOLHRAUSCH, GERLAND, HANKEL, etc., no se ha establecido una serie de tensión única comprendiendo todos los cuerpos. Nuestros conocimientos acerca de este punto son muy imperfectos.

Sólo examinando las familias naturales de los elementos en particular se ha reconocido que son tanto más positivos cuanto su peso atómico es más elevado.

Así, por ejemplo, se observa en los cuerpos siguientes:



Y he aquí cómo dispone los metaloides el ilustre Químico **LOTHAR MEYER**.



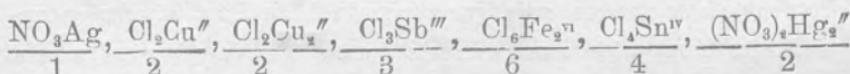
El azufre y el selénio se encuentran en el límite que separa los metaloides positivos de los negativos.

Si se tiene en cuenta ahora la cantidad de los elementos que en los diversos compuestos es capaz de separar una misma corriente eléctrica, se encuentra siempre que en tiempos iguales se desune un número igual de valencias. (Ley de FARADAY-LADENBURG).—Así, por ejemplo, descomponiendo simultáneamente los compuestos $\text{ClH}=\text{H}_2\text{O}$ y NH_3 se tienen en el catodo volúmenes iguales de hidrógeno (en p.); y en el anodo 1 vol. de cloro (35'18), $\frac{1}{2}$ vol. de oxígeno (7'94), y $\frac{1}{3}$ de volúmen de nitrógeno (4'64 en p.).

Las cantidades están en las relaciones $\text{ClH}, \frac{\text{H}_2\text{O}}{2}, \frac{\text{NH}_3}{3}$

De igual modo todos los cloruros metálicos dan con la misma corriente idéntica cantidad de cloro, porque los pesos elementales ó átomos de este cuerpo tienen igual valencia en los diversos cloruros, mientras que la cantidad de los metales está en relación con la valencia que tienen en los compuestos de que forman parte.

Así una misma corriente descompondrá las sales representadas á continuación en las relaciones que se indican.



Y para 35'18 de cloro se separan 31'8 de cobre del cloruro cúprico (Cl_2Cu), y exactamente el doble, esto es, 63'60 del cloruro cuproso. Y 100 de mercurio del cloruro mercúrico ($\text{Cl}_2\text{Hg}''$), y el doble, ó 200, del nitrato mercurioso [$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2''$]. La cantidad de los diversos metales, equivalentes entre sí, varía con los cambios de forma de las combinaciones: *una misma corriente eléctrica, como hemos dicho antes, desune en tiempos iguales un número igual de valencias.*

Según la ley FARADAY-LADENBURG, la misma cantidad de electricidad atravesando diferentes electrolitos pone en libertad en los polos, ó hace entrar en nuevas combinaciones, el mismo número de valencias, como hemos dicho antes. De modo, que para descomponer el ácido clorhídrico se requiere la misma cantidad de electricidad que para pesos equivalentes de los ácidos bromhídrico y iodhídrico.

Y como por otra parte sabemos, que para descomponer pesos equivalentes de estas substancias se requieren cantidades de calor muy diferentes, parece natural suponer, que también su descomposición por la energía eléctrica (electrolítica) debe exigir cantidades diversas de electricidad. Y asimismo, que los compuestos endotérmicos necesariamente han de descomponerse más fácilmente que los exotérmicos. Y por último: que la descomposición de los cuerpos sólo comenzará cuando la corriente sea tan fuerte como es necesario para vencer la energía variable con que están unidos sus componentes, y que llegado este momento la descomposición debe ser instantánea. Pero la experiencia prueba precisamente todo lo contrario.

Para explicar estos resultados tan opuestos á nuestras previsiones, se admite en la actualidad la teoría de SOANTE ARRHENIUS, que no es más que un perfeccionamiento, ó mejor una generalización de la antigua de CLAUSIUS.

Según esta teoría de ARRHENIUS la corriente no descompone los electrolitos: sus iones existen en la disolución al estado libre. La corriente eléctrica no hace otra cosa más, que dirigirlos hácia los electrodos correspondientes transportando una cierta carga eléctrica que la pierden en el anodo y catodo transformándose entonces en cuerpos conocidos para nosotros

El agua pura es un aislador, (1) un medio en el cual flotan los iones. Si se sumergen en ella dos láminas de platino (electrodos) puestos en comunicación con una pila en actividad, la corriente no pasa á través del líquido. Si disolvemos en ella cierta cantidad de azúcar la conductibilidad no aumenta: esta substancia no es un electrólito.

El gas clorhídrico, en cambio, cuando se disuelve en el agua, es un buen conductor; pero se observa que la presión osmótica de este cuerpo en solución diluída es doble que al estado gaseoso, y la del azúcar es la normal prevista por la teoría.

Y como se ha comprobado que los cuerpos que dan esta presión osmótica superior á la gaseosa son los únicos electrolitos, y el paso de la corriente está ligado á un transporte de

(1) BOURGOIN.—Thése d'agreg. á l'Ecole. sup. de Pharm. de París.

ciertos elementos, que en el caso citado son el hidrógeno y el cloro, es lógico admitir su existencia al estado libre en la disolución.

Por consiguiente, el ácido clorhídrico que en el estado gaseoso y en el líquido no es electrolito, y al disolverse presenta una presión *osmósica doble* que en el primer estado, haciéndose electrolisable, debe disociarse en sus elementos, aunque no presente la solución ninguno de los caracteres que poseen estos componentes cuando se hallan libres, fenómeno que debe atribuirse á su carga eléctrica.

Tales son las conclusiones de esta nueva teoría, que á primera vista parece inadmisibile, pero que es de una fecundidad prodigiosa. Mediante ella se han podido explicar muchos fenómenos interesantísimos, como por ejemplo, las distintas propiedades físicas, químicas y fisiológicas de los cuerpos disueltos y en el estado sólido; las oligodinámicas descubiertas por NÆGELL; y por qué algunos cuerpos al disolverse ó fundirse se convierten en electrolitos, y en el estado sólido no conducen la corriente, etc. etc.

Entre las aplicaciones que se han hecho de la descomposición de las sales por las corrientes eléctricas, debemos citar el arte galvanoplástica, y también la que consiste en recubrir los metales comunes de una capa protectora de otros poco oxidables (dorado, plateado, nikelado, galvánicos) cuya aplicación ha sido dada á conocer por DE LA RIVE (1), habiendo sido perfeccionados los procedimientos primitivos por ELKINGTON en Inglaterra, ROULZ en Francia, y, por último, CHRISTOPHLE.

Y además de las numerosas aplicaciones que de la electrólisis en general se han hecho á la industria y á las artes, constituye en nuestros laboratorios un procedimiento analítico importantísimo para la investigación cualitativa, separación y valoración de los metales, (2) y de ciertas substancias orgánicas.

(1) Archives de l'electricité, t. I pág. 615.

(2) Véase el TRATADO DE QUÍMICA ANALÍTICA del sábio ingeniero español don LUIS DE LA ESCOSURA MORROGH.—Madrid 1895.—Tip. de Rivadeneira.

Explicación de la influencia en las transformaciones químicas del llamado estado naciente de los cuerpos reaccionantes.—Los efectos atribuidos antes al estado naciente, suponiendo que los cuerpos poseen propiedades particulares en el momento que dejan de formar parte de una combinación, pueden ser explicados, como lo hace BERTHELOT, mediante la teoría termoquímica.

Sin negar este sabio la existencia excepcional de ciertos estados particulares de alotropismo en las circunstancias antedichas, dice, que en la mayoría de los casos tales estados son ficticios, y que no deben invocarse para explicar ciertas reacciones. He aquí algunos hechos.

El cloro no se combina con el oxígeno libre directamente, pero si se le hace actuar sobre el óxido mercúrico, el oxígeno de este compuesto se une con el cuerpo halógeno, y produce anhídrido hipocloroso.

Se decía antes, que esta reacción se produce por el estado alotrópico del oxígeno naciente; pero en realidad la causa es, según BERTHELOT, el trabajo realizado durante la formación simultánea del cloruro mercúrico, que proporciona al sistema la energía necesaria para dicha reacción, resultando así exotérmica.

Y del mismo modo puede explicarse la formación de los hipocloritos y cloratos alcalinos, mediante la acción del cloro sobre las soluciones diluidas ó concentradas de sosa ó potasa. No se forman estos cuerpos por el estado naciente del oxígeno, sino en virtud de la energía producida en la reacción simultánea que da por resultado el cloruro potásico ó sódico que acompaña á dichas sales.

El protóxido de nitrógeno N_2O es un compuesto endotérmico que no se produce directamente por la unión de sus elementos; pero puede obtenerse durante la oxidación del estaño por el ácido nítrico, cuya reacción, siendo exotérmica, proporciona la energía necesaria para la formación del óxido nitroso.

La acción hidrogenante del zinc y el hierro en presencia de soluciones ácidas; la de la amalgama de sodio; la del ácido iodhídrico á 280° ; la formación de amoníaco durante la reacción

entre el ácido nítrico diluído y el zinc, y otras muchas reacciones atribuídas antes al estado nascente, se explican del mismo modo.

Influencia de un cuerpo en estado de transformación química sobre otros que se hallan en presencia.— Durante algún tiempo el eminente químico J. LIEBIG ha atribuído ciertas reacciones, á lo que él llamaba *movimiento comunicado*. Un cuerpo ó sistema de cuerpos en estado de transformación química, decía, que podían vencer la inercia de otros en presencia y determinar ciertas reacciones que en condiciones ordinarias no se verificarían.

Esta noción responde á hechos reales, pero mal definidos en tiempo de LIEBIG.

En todas las reacciones de esta especie la transformación inicial desprende calor, y éste es el que realiza el trabajo simultáneo exigido para provocar la transformación ó transformaciones secundarias.

La condición fundamental del fenómeno es, que la suma térmica de las reacciones, tanto primitivas como secundarias, corresponda á un desprendimiento de calor.

Esta condición se demuestra sobre todo en el caso de ser las transformaciones correlativas. Así, por ejemplo, ciertas aleaciones de cobre y zinc se disuelven totalmente en el ácido sulfúrico diluído con formación de sulfato de zinc y de cobre, lo cual contrasta con la ausencia de reacción del cobre solo con el mismo ácido diluído.

La causa es, según BERTHELOT, que la formación del sulfato de cobre mediante el ácido sulfúrico diluído desprende +27'8 calorías, cantidad que es inferior á 30 próximamente que serían absorbidas al desprenderse el hidrógeno, en tanto que la formación análoga del sulfato de zinc desarrolla +53, que es cantidad superior á la precedente. Y estando ligados los dos metales, el calor total desarrollado en la disolución es intermediario entre los precedentes, y, por lo tanto, se comprende la existencia de ligas de cobre y zinc capaces de disolverse íntegramente en el ácido sulfúrico diluído.

La misma explicación puede servir para las ligas de plata y platino, etc.

Influencia en las transformaciones químicas de los llamados agentes de contacto.—En general *las acciones llamadas de contacto se producen porque provocan fenómenos que dan lugar á un desprendimiento de calor.* Tal es, por ejemplo, la combinación del hidrógeno y oxígeno por la influencia del negro ó esponja de platino. Esta acción llamada **catalítica** por BERZELIUS, es debida á que dicho cuerpo, condensando en sus poros los gases que se hallan en contacto, determina una elevación de temperatura que es suficiente para provocar la combinación.

Influencia en las transformaciones químicas de un cuerpo capaz de combinarse con los productos de la reacción.—Dos cuerpos puestos en presencia á veces no reaccionan, y si se agrega al sistema un tercero, capaz de combinarse con el producto de la reacción de los dos primeros, aquella se realiza. Así, por ejemplo, el óxido de carbono y el agua no se combinan directamente para formar ácido fórmico ó metanóico, pero la unión se verifica si se agrega potasa.

Admitir que la causa sea, que el ácido fórmico—antes de formarse—tiene afinidad con la potasa, y determina ó *predispone* á la reacción, es un absurdo.

La explicación dada por BERTHELOT es muy sencilla y satisfactoria. *El cambio directo del óxido de carbono y el agua en ácido fórmico diluído es endotérmico y carece por lo tanto el sistema de la energía necesaria para que el cambio se efectúe; pero en cuanto se agrega potasa en solución diluída, la formación del formiato es una reacción exotérmica.* La potasa, por tanto, aporta la energía necesaria, y esta es la causa de la transformación y no otra alguna.

Una reacción de este género ha sido observada por JOANNIS(1) recientemente entre el sulfato cúprico, el cobre y el óxido de carbono al formarse el sulfato cuproso; y de la misma

(1) M. A. JOANNIS.—Comptes Rendus. t. CXXV, pág. 684.—Decembre, 6.—1897.

manera se explica la descomposición del cloral en presencia de un álcali, permaneciendo inalterado cuando está disuelto en agua.

Influencia de una pequeña cantidad de un cuerpo sirviendo de intermediario en las reacciones químicas.—Una pequeña cantidad de un cuerpo *sirve á veces para producir una reacción entre dos ó más que no actúan directamente entre sí, ó que lo hacen muy lentamente. En estos casos la reacción principal es necesariamnte exotérmica.*

Este fenómeno se produce, por ejemplo, en la fabricación del ácido sulfúrico, y durante la oxidación de los metales por el nítrico.—Este ácido absolutamente puro se sabe que no ataca apenas á los metales, pero si contiene nitroso la acción comienza, y después se continúa, y hasta se acelera, lo cual se explica teniendo en cuenta que este último ácido se reduce al estado de bióxido por la oxidación misma del metal, y el óxido nítrico formado reacciona á su vez con el ácido nítrico no descompuesto, reproduciéndose una nueva cantidad del nitroso superior á la ordinaria, á cuyo ciclo de reacciones corresponde un gran desarrollo de calor. Vemos, pues, *que hay formación exotérmica de compuestos intermediarios ulteriormente destructibles con desprendimiento de calor y esta es la causa del fenómeno.*

Y una explicación análoga se da actualmente de la acción del óxido de cobalto en la preparación del oxígeno mediante el hipoclorito cálcico y el calor (procedimiento de FLEITMANN); y de la del bióxido de manganeso en presencia del clorato, en la producción del oxígeno por la acción del calor sobre la mezcla de dichas substancias, cuya reacción la explica H. MAC LEOD (1) del modo siguiente.

Al contacto del óxido el clorato potásico se descompone parcialmente dando origen á una pequeña porción de permanganato, cloro y oxígeno. El permanganato se transforma inmediatamente en manganato, bióxido de manganeso y oxígeno; y

(1) Bull. de la Socie. Chim. (3), t. II, pág. 785.—París.

el manganato reaccionando con el cloro produce cloruro potásico, bióxido de manganeso y oxígeno. El bióxido reacciona de nuevo sobre otra porción de clorato, y se repite el ciclo de reacciones. Este es, dice MAC LEOD, el resultado de numerosas experiencias practicadas con las diversas variedades de óxidos de manganeso y clorato á la temperatura de la ebullición del mercurio.

De una manera análoga obran las oxidasas en los vegetales, transformando en glucosa los taninos de los frutos, é interviniendo en la formación de las sustancias colorantes de éstos y las de las flores (1) (2).

Influencia de los cuerpos denominados fermentos en las transformaciones químicas.—Otros agentes, origen de transformaciones químicas, que tienen en la actualidad grande importancia, son los cuerpos denominados *fermentos*.

Estos cuerpos, después de los trabajos ya antiguos de MR. PASTEUR, y los recientes de GAB. BERTRAND y otros Químicos acerca de las *oxidasas* (3), se dividen en tres grupos.

1.º—**Fermentos inorgánicos ó minerales.**

2.º—**Fermentos solubles orgánicos.**

3.º—**Fermentos figurados.**

La propiedad característica de los fermentos, es, que basta una porción muy exigua de ellos para producir la transformación química de cantidades indefinidas de las sustancias sobre que actúan.

Los **fermentos minerales** son ciertas sustancias que ora libres, ora asociadas con cuerpos albuminóides, agregándolas en pequeñas cantidades á un sistema de cuerpos que no actúan entre sí, determinan una reacción química, produciendo una acción indefinida, de todo en todo análoga á los fermentos orgánicos.

(1) E. PIÑERÚA.—Laboratorio de Química de la Universidad de Valladolid.—Trabajo inédito.

(2) Cuanto á la *influencia del estado físico y grado de división de los cuerpos* en las transformaciones químicas, véase pág. 444.

(3) *Actualités Chimiques*, t. I, n.º 4, pág. 209 y *Comptes Rendus*, t. CXX-1895 y CXXIV-1897.

En este grupo están las sales de manganeso, ora libres (1), ora combinadas, como en la *laccasa* de BERTRAND (2) y en la *œnosidasa* de CAZENEUVE (3), las sales ferrosas (LAGATU) (4); las de zinc (RAULIN); el boro (PASSERINI) (5); y las de cal, indispensables para la transformación de la pectina (MALLÉVRE), etcétera.

El estudio de estos fermentos y el de las transformaciones á que dan origen, todavía hoy incompleto, está llamado á producir un cambio profundo en la interpretación de muchos fenómenos fisiológicos, tanto vegetales como animales.

Los incluidos en el segundo grupo, ó sean los **fermentos solubles orgánicos**, son principios *nitrogenados* provenientes de la *secrección ó descomposición de las células animales ó vegetales, generalmente sólidos, amorfos, blancos, solubles en el agua y precipitables por el alcohol de sus disoluciones.*

La acción química de estas sustancias, denominadas en conjunto *diastasas*, es generalmente una *hidrólisis*: es decir, *una descomposición de los cuerpos producida mediante la fijación prévia de los elementos del agua.*

Y según los cuerpos sobre que actúan reciben diferentes nombres específicos.

Se denomina *lactasa* la que descompone el azúcar de leche; *ureasa* la que descompone la urea; *lipasa* la que descompone las grasas; *pectasa* la que actúa sobre la pectina; *fermentos proteolíticos* los que ejercen acción sobre las sustancias protéicas, como el *labferman* que produce la coagulación de la leche; la *pepsina* del jugo gástrico, que transforma en líquidos ácidos las sustancias albuminóides en proteosas; la *tripsina* del jugo pancreático, etc. Y en este grupo están también, los fermentos solubles patógenos ó *toxalbuminas*.

(1) A. WILLIERS, = *Comptes Rendus*, t. CXXIV, pág. 1349.—14 Juin 1897.

(2) GAB. BERTRAND, — *Comptes Rendus*, t. CXXIV.—1897.

(3) *Comptes Rendus*, t. CXXIV, pág. 406.—22 Fevrier 1897.

(4) *Comptes Rendus*, t. CXXXIV, pág. 1461.—21 Juin 1897.

(5) Staz. Sper. Agrar., t. XX.

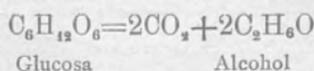
Estos fermentos se dividen en *aerobios* y *anaerobios*, según que vivan en contacto del aire ó fuera de él.

El agente que produce la transformación del vino en vinagre es *aerobio*, y el que transforma la glucosa con producción de ácido butírico es *anaerobio*.

Las reacciones químicas originadas por los fermentos figurados se denominan *fermentaciones verdaderas*, cuyo estudio corresponde á la fisiología íntima celular. Algunas pueden representarse por ecuaciones químicas muy claras, bien conocidas; pero hay muchas mal estudiadas, que no pueden representarse químicamente en la actualidad.

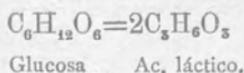
Entre las fermentaciones ligadas á la evolución vital de los organismos vivientes, *están la alcohólica, la acética, la butírica, la succínica, la mucica*, etc., cuyos nombres indican el principal producto de la transformación.

Las glucosas y sacarosas se transforman en alcohol, gas carbónico, glicerina, ácido succínico, aldehído y ácido acético por la influencia de varias especies del género *saccharomyces*, tales como el *cerevisiæ*, *pastorianus*, *elipsoideus*, *membranæfaciens*, etc. Los principales productos de la fermentación son el alcohol y el gas carbónico, que ya LAVOISIER representaba por la igualdad siguiente:

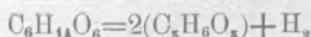


Las sacarosas deben hidratarse antes por la influencia de una diastasa.

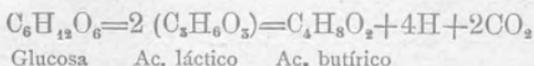
El fermento láctico que es *una bacteria*, según PASTEUR, transforma la glucosa en dos moléculas de ácido láctico.



y á la manita, dulcita, sorbita é inosita en ácido láctico é hidrógeno.



El fermento butírico que es anaerobio (*vibrion butírico*) transforma en medios alcalinos un gran número de compuestos en ácido butírico, como por ejemplo, la glucosa, el ácido málico, el cítrico, mícico, etc.



Y por último: entre las fermentaciones *microbianas* están también la del ácido tartárico, cítrico, quínico, la celulósica (1) la del ácido úrico (2) la pútrida, etc.

Influencia en las transformaciones químicas de la masa de los cuerpos reaccionantes.—El eminente Químico francés CARLOS LUIS BERTHOLLET fué el primero que estableció de una manera general á principios de este siglo, como ya hemos dicho en otro lugar de esta obra, que la afinidad química de una substancia cualquiera es directamente proporcional á su masa activa y á una constante que depende de su propia naturaleza. Los cuerpos, dijo, *no sólo actúan químicamente por razón de su afinidad, sino también por la cantidad; y esta última puede compensar la citada fuerza.*

Los estudios posteriores de HENRI ROSE (1840 á 1850) comprobaron que el agua descompone los sulfuros metálicos tanto más completamente cuanto mayor es su cantidad. Y GLADSTONE (1885) estudiando las modificaciones de la fluorescencia del sulfato de quinina, y las variaciones de la rotación del plano de polarización de la nicotina, probó también la influencia de la masa, que fué demostrada de una manera indubitable por MALAGUTI (1857) (3) y BUNSEN (1867 á 68) (4).

El primero de estos Químicos comprobó, que cuando se hace hervir en presencia del agua una mezcla de carbonato sódico y

(1) Comptes Rendus, t. CXXV, p. 970 (6 Décembre 1897).

(2) Véase la Memoria de GÉRARD. --Comptes Rendus de la Societé de Biologie, página 516-1896.

(3) Ann. de Chim. et Phys. (3) t. LI.

(4) Pogg. Ann. t. CXXXI.—1867. = Ann. de Chim. et Phys. t. XIV, página 446.—1868.

de sulfato de bario, la descomposición de la sal insoluble se hace más completa á medida que el carbonato *está en mayor exceso*. Y BUNSEN en sus experiencias acerca de la combustión de los gases, cita numerosas observaciones y hechos que prueban *la influencia de un exceso de los cuerpos reaccionantes*.

En la combustión, por ejemplo, de una mezcla de óxido de carbono (CO) y oxígeno (O) en proporciones equivalentes, *sólo un tercio del gas combustible experimenta la combustión*, en tanto que los dos tercios pierden, á las temperaturas altas en que operaba, la propiedad de combinarse con el oxígeno. Pero si se agrega á la mezcla un exceso de éste en proporciones crecientes desde 0^{vol},683 á 3^{vol},160, la mitad aproximadamente del gas combustible experimenta la combustión. Y es cosa que probó también, que las mezclas explosivas de gases pueden llegar á no serlo por un exceso de uno de los cuerpos en presencia.

Y el mismo Químico BUNSEN en unión con ROSCOE comprobó la influencia de la masa en la reacción fotoquímica del cloro é hidrógeno, y BERTHELOT reconoció dicha influencia al estudiar la acción de la chispa eléctrica en las mezclas gaseosas detonantes.

Este último sábio y PEAN DE SAINT-GILLES observaron en los comienzos de la segunda mitad de este siglo, *que el límite característico de la eterificación se modifica profundamente por la influencia de la masa de uno de los cuerpos reaccionantes*.

Y las experiencias realizadas por MUIRE acerca del cloruro de bismuto, *demonstraron que la descomposición de este cuerpo por el agua es tanto mayor, cuanto más grande es la cantidad empleada de este líquido*.

Y por último: continuaron estos trabajos GULDBERG y WAAGE de Cristianía—que dieron forma matemática á la teoría de BERTHOLLET—KITCHINSKI, PETRIEFF, GEORGES LEMOINE, LE CHATELIER y otros muchos Químicos.

Al estudiar á continuación los EQUILIBRIOS QUÍMICOS se comprenderá la grande importancia que tiene el estudio de la influencia de la masa. Pero no terminaremos sin consignar una experiencia de fácil ejecución, que prueba admirablemente la

influencia en las reacciones químicas del exceso de uno de los cuerpos reaccionantes.

Si se pone en una cápsula de porcelana cloruro de sodio en presencia de un exceso de ácido nítrico y se calienta la mezcla, el ácido clorhídrico formado y el nítrico remanente se transforman en vapor mediante la acción térmica del foco, y el residuo contendrá una mezcla de cierta cantidad de cloruro de sodio no descompuesto y del nitrato nuevamente formado. Agregado de nuevo ácido nítrico, se puede transformar otra cantidad del cloruro en nitrato, y repitiendo la operación el residuo estará enteramente formado del nitrato de sodio.— Si después agregamos al nitrato sódicoácido clorhídrico disuelto, una parte del nítrico se eliminará, y repitiendo como antes las adiciones se puede expulsar todo el ácido nítrico y convertir de nuevo el nitrato en cloruro. La influencia de la masa queda, pues, demostrada de una manera incontestable.

En resumen: del estudio de las causas influyentes en las transformaciones químicas se infiere, que es preciso tener muy en cuenta las condiciones en que actúan los cuerpos para poder explicar los resultados á veces inesperados de su acción [mútua.

XII.

Equilibrios químicos.—Se da el nombre de **equilibrio químico**, á un cierto estado dinámico producido en un sistema de varios cuerpos reaccionantes que se hallan en presencia de los productos de su transformación parcial, en el que basta alterar la masa activa de una cualquiera de las sustancias, la temperatura, la presión, etc., (factores del equilibrio), para que se produzca inmediatamente un cambio químico en tal sentido, que conduce á una variación de signo contrario en el factor que se ha alterado.

Así se observa en todo equilibrio químico, que el aumento de condensación de un cuerpo del sistema produce una modificación que hace desaparecer una cierta cantidad de este mismo cuerpo.

Toda elevación de temperatura produce una transformación de los cuerpos que absorbe calor, y, por tanto, la hace descender ó tiende á producir este efecto.

Y todo aumento de presión exterior determina una alteración en el estado de equilibrio que tiende á descender la presión, y, por consiguiente, produce una disminución de volúmen.

Y siempre que uno cualquiera de los factores, temperatura, presión, fuerza electromotriz, estado físico de los cuerpos en presencia ó su condensación, se modifique, se producirá un cambio, como acabamos de decir, en el estado de equilibrio del sistema (LE CHATELIER).

Los trabajos más importantes realizados en estos últimos años acerca de los *equilibrios químicos, reacciones limitadas, ó térmicamente indiferentes*, como las llama DITTE, son los siguientes.

Disociación— Los equilibrios químicos producidos aparentemente por las acciones opuestas del *calor* y de la *afinidad*, constituyen los fenómenos llamados de la *disociación*.

A MR. ENRIQUE SAINTE-CLAIRE DEVILLE es á quien pertenece el honor de haber introducido en la ciencia la idea de la disociación, que es uno de los más importantes descubrimientos de la segunda mitad de este siglo.

Para hacer comprender lo que debe entenderse por *disociación*, indicaremos, poniendo por caso el agua, de que manera el calor actúa sobre los cuerpos formados como ella por la combinación de otros dos más sencillos.

Cuando se calienta esta substancia á una temperatura suficientemente elevada, á 1000° por ejemplo, experimenta un principio de descomposición; pero esta es limitada y cesa cuando la tensión de la mezcla de hidrógeno y oxígeno adquiere un cierto valor de f milímetros. Si se eleva la temperatura de 1000 á 1200 grados la descomposición parcial aumenta, y una proporción mayor de hidrógeno y oxígeno se encuentra mezclada con el vapor de agua; pero esta proporción es todavía limitada, puesto que la nueva descomposición se detiene cuando la tensión de la mezcla ha adquirido un valor f' superior á f .

A medida que la temperatura T se hace superior, la tensión f de la mezcla de los gases oxígeno é hidrógeno crece también con ella; y si por el contrario, se enfría la mezcla gaseosa y el vapor de agua desde T' hasta la temperatura T , la combinación de una parte de los gases separados se efectúa, hasta que la tensión de la mezcla, es decir, la tensión de disociación que era f' se convierte en f , correspondiente á las nuevas condiciones térmicas.

Por manera que, cuando el vapor de agua ha llegado mediante un enfriamiento conveniente á una temperatura algo inferior á la en que comienza su disociación, la parte de sus elementos disociados se reconstituye en totalidad.

Pues bien: *la descomposición incompleta que los cuerpos pueden experimentar, mediante la acción del calor, cuando los productos de la descomposición se mantienen en presencia, es la llamada disociación.*

Las bellas experiencias, hoy clásicas, de SAINTE-CLAIRE-DEVILLE se hallan resumidas por él mismo en sus conferencias ante la Sociedad Química de París del 18 de Marzo y 1.º de Abril de 1864. Y á la *disociación* se refieren hoy gran número de reacciones, entre las cuales se hallan *las que originan los cambios alotrópicos*, por las que vamos á empezar el estudio de los equilibrios químicos.

Un cuerpo cualquiera resultante de la combinación de otros dos, se distingue de sus componentes, según los partidarios de la antigua doctrina termoquímica, por la cantidad de calor desprendido en el acto de su unión, del mismo modo que un vapor y el líquido correspondiente difieren entre sí por el calor de vaporización que este último desprenda al verificarse el cambio de estado.—Y de una manera análoga, dos estados *alotrópicos* de un mismo cuerpo se diferencian entre sí por el calor desprendido ó absorbido en su transformación, lo cual induce á creer que no son más que fenómenos de agregación ó disgregación molecular.—Y esto ha conducido á comparar los cambios *alotrópicos* con los fenómenos de *disociación*, y, por tanto, con los de volatilización y condensación de los líquidos y vapores.

Esta idea se debe á G. LEMOINE que la dió á conocer por primera vez en el Boletín de la Sociedad Química de París el 19 de Junio de 1867.—HITORFF se había ocupado ya en 1865 de esta clase de estudios, pero dedujo conclusiones erróneas por no haber tenido en cuenta la *velocidad de las reacciones*.—TROOST y HAUTEFEUILLE son los Químicos á quienes se deben determinaciones numéricas exactas acerca de la producción del límite en esta clase de reacciones.

Las primeras experiencias han sido ejecutadas con el fósforo ordinario, que después de los célebres estudios de SCHRRETTER se sabía ya que era susceptible de transformarse, mediante la acción de calor, en otro fósforo llamado *rojo*; y que calentando

este último á una temperatura superior á 260° se cambia á su vez en *fósforo ordinario*

Practicando TROST y HAUTEFEUILLE estas reacciones limitadas en vaso cerrado, confirmaron que se puede producir á voluntad las dos transformaciones inversas, á partir de uno cualquiera de los dos estados alotrópicos. La experiencia comprueba que estas dos reacciones parciales llegan al mismo límite, pudiendo representarse por la tensión del vapor de fósforo ordinario persistente, cuyo peso es siempre proporcional al volumen del espacio donde el vapor se difunde.

Para llegar á esta identidad del límite, es preciso prolongar la experiencia durante muchas horas porque la transformación es lenta.

Esta circunstancia fué la causa de que HITORFF no llegase á conclusiones exactas al hacer las determinaciones numéricas sobre este equilibrio, partiendo del fósforo ordinario para llegar al rojo, é inversamente: Este sábio decía, que la cantidad de fósforo transformada en igualdad de condiciones físicas era diferente, según que el estado inicial fuese uno ú otro de los dos estados alotrópicos de este cuerpo; pero LEMOINE ha demostrado mediante numerosas experiencias, la identidad de los dos límites admitidos por HITORFF.

Operando, por ejemplo, á una temperatura de 440°, el límite corresponde á una tensión de vapor de 1.75 atmósferas; esto es, á una cantidad persistente de fósforo ordinario de 3^{sr}, 6 por cada litro de capacidad de la vasija en que se opera el cambio. Esto quiere decir, que si sometemos á la temperatura de 440°, en vasija cerrada, una cantidad de fósforo ordinario inferior á 3^{sr}, 6 por cada litro de capacidad de esta, no se observará la menor formación de fósforo rojo, del mismo modo que un líquido se evapora totalmente en un recipiente cerrado, cuando no se halla en cantidad bastante para que su vapor adquiera la fuerza elástica máxima correspondiente á la temperatura en que se opera.

Las analogías que ofrecen estos fenómenos de transformación del fósforo con la producción y condensación de los vapores es muy notable. Al producirse estos en el vacío se observa también

dos fenómenos inversos que se limitan recíprocamente, y entre los cuales se establece un cierto estado de equilibrio.—Sabemos que á una temperatura dada, un líquido pasa al estado aeriforme absorbiendo calor, hasta que los vapores han adquirido la tensión máxima que corresponde á la temperatura en que se opera, pero que una vez adquirida el fenómeno se detiene.—Y si por el contrario, el vapor tuviese una tensión superior á la máxima que corresponde á la temperatura de la experiencia, una parte volvería al estado líquido.

Por modo análogo el fósforo rojo se transforma á una temperatura determinada en vapor de fósforo blanco, absorbiendo calor, en tanto que la tensión de éste no sea igual á la llamada de transformación, y después se observa que se detiene. Y si por el contrario, el vapor de fósforo blanco tiene una tensión superior á la llamada de transformación, se condensa bajo forma de fósforo rojo desprendiendo calor, y el fenómeno cesa cuando la presión ha descendido al valor correspondiente á la temperatura de la experiencia.

Es verdaderamente notable que la ley de las tensiones de transformación —según la cual el fósforo rojo se produce á expensas del vapor de fósforo blanco, ó éste mediante el del fósforo rojo— sea un factor constante, lo mismo que el de las tensiones máximas que presiden á la formación y condensación de los vapores en el vacío.

Y este caso que citamos no es aislado, sino que se presenta en todos los cuerpos simples ó compuestos, cuyos vapores son susceptibles de transformarse en una substancia más condensada, desprendiendo cierta cantidad de calor.

Así se ha comprobado en el cianógeno gaseoso al cambiarse en un cuerpo sólido isomérico llamado paracianógeno; y otro tanto puede decirse del ácido cianúrico, que por la acción del calor produce vapores de ácido ciánico, condensables mediante una mezcla frigorífica, y que se cambian espontáneamente, con gran facilidad, en su polímero llamado ciamélida.

Pero continuando el estudio de las transformaciones del fósforo, que hemos tomado como tipo de otras análogas, diremos

que la velocidad de la transformación es un dato importante del cual no debe prescindirse, porque el límite no llega instantáneamente como en la mayor parte de los fenómenos de disociación. La velocidad de la reacción es variable con la temperatura y con la cantidad de materia empleada.

La velocidad depende también de la cantidad de substancia con que se opera.—Empleando cantidades de fósforo ordinario que al principio de la operación puedan pasar totalmente al estado de vapor, se encuentra que cuando son muy exiguas progresa con mucha lentitud en términos que se hace muy difícil comprobar el límite.

LEMOINE é HITORFF han determinado á la temperatura de 440° las cantidades de fósforo ordinario persistente al cabo de un cierto número de horas, operando con cantidades distintas por cada litro de capacidad de la vasija, y han comprobado brillantemente la anterior afirmación.

Los estudios precedentes se aplican á todos los sistemas simples heterogéneos, formados por un cuerpo sólido y otro gaseoso, producido este último por la transformación del primero.

Los sistemas simples homogéneos constituidos por un gas y una modificación polimérica del mismo son muy escasos. Si admitimos que los excesos de densidad que presentan ciertos vapores en la proximidad del punto de ebullición de los líquidos correspondientes deben explicarse, no por un cambio rápido en el coeficiente de dilatación del vapor, sino por la condensación polimérica de sus moléculas, entonces estarán comprendidas en el caso de las transformaciones alotrópicas producidas por el calor, las variaciones que experimenta el azufre entre 440 y 1100 grados, las del selenio á temperaturas superiores á 860°, las del ácido acético entre 118 y 240, las del peróxido de nitrógeno entre 27 y 183, y también las que nos ofrecen el cloro, bromo, iodo, etc., á diferentes temperaturas.

Han hecho estudios importantes acerca de este asunto TROOST y HAUTEFFUILLE, HORSTMANN, DEVILLE, NAUMAN, AD. LIEBEN, SALET, V. MEYER, CRAFTS, FRIEDEL y otros ilustres Químicos.—Los resultados obtenidos nos permiten afirmar en el caso

del vapor de azufre á 500°, la existencia de un cambio de estado químico comparable al ozono; que el iodo puede existir á temperaturas relativamente bajas al estado molecular I_2 , y á otras más altas al estado atómico I ; que el vapor de peróxido de nitrógeno sufre una modificación polimérica transformándose dos moléculas de NO_2 en una de N_2O_4 , variando esta disociación con la temperatura y la presión; y, por último, que todas estas variaciones deben considerarse como estados de condensación molecular diferentes.

Dicho lo que antecede respecto á los fenómenos de transformación alotrópica producidos por el calor, vamos á exponer en pocas palabras la influencia de este agente en la determinación de los EQUILIBRIOS QUÍMICOS ENTRE DOS REACCIONES REVERSIBLES. La analogía entre los fenómenos físicos y químicos resalta de una manera notable, cuando la disociación se efectúa sobre todo en un *sistema heterogéneo*.

Equilibrios producidos por el calor en sistemas heterogéneos.—MR. DEVILLE ha sido el primero que nos ha dado á conocer la ley del equilibrio en estos casos, operando sobre el carbonato cálcico.—Se ha servido del espato de Islandia puro, en el cual la menor descomposición se revela por una alteración fácilmente apreciable en la superficie de los cristales, que consiste en volverse poco á poco opacos, como las sales eflorescentes de sosa expuestas á la acción del aire seco.

El espato, contenido en una capsulita de platino, le introducía en un tubo de porcelana barnizado, y le calentaba á temperaturas variables mantenidas constantemente durante todo el tiempo de la experiencia.—Para realizar esta condición importante, se servía de un vaso cilíndrico de hierro atravesado por un tubo del mismo metal en el que colocaba el tubo de porcelana. En dicha vasija hacía hervir el mercurio, el azufre ó el cadmio, cuyos vapores se condensaban en otro tubo de hierro bastante largo adaptado á la tapa, y dispuesto de modo que volvían otra vez á caer estas substancias condensadas en el vaso metálico.

Se podía mantener en ebullición durante días enteros los citados cuerpos, y obtener en la parte del tubo de porcelana,

introducido en el baño de vapor, una temperatura constante de 350° (mercurio), 440° (azufre), ú 860° (cadmic).—La ebullición del zinc (1040°) no podía realizarse en estos aparatos porque después de cierto tiempo aparecían completamente agujereados, y se reemplazaban por cilindros de tierra refractaria, cuya tapa, bien enlodada, estaba provista de un largo tubo vertical para la condensación de los vapores.

Las dos extremidades del tubo de porcelana que contenía el espato, estaban unidas á dos tubos de vidrio que se ponían en comunicación, por un lado con un barómetro de sifón, mediante el intermedio de un tubo de cobre muy fino, y por el otro con una máquina neumática de las llamadas de mercurio, que permitía á voluntad recoger el gas procedente de la descomposición del carbonato, ó hacer entrar otro diferente.

Calentando el tubo á 350 grados, se observó que la descomposición era nula; que á 440° se hacía ligeramente sensible por el aspecto mate que empezaban á adquirir los cristales; y, por último, que á la temperatura del vapor de cadmio (860°) la descomposición se hacía ya muy apreciable, deteniéndose cuando el gas carbónico desprendido poseía una tensión de 85^{mm} próximamente. Y extrayendo del aparato, mediante la máquina neumática, el gas producido, se aseguró SAINTE-CLAIRE DEVILLE que era absorbible por la potasa, y que la presión volvía con gran rapidez á adquirir el valor de 85^{mm} .

En el vapor de zinc (1040°) la descomposición era mucho más considerable, y no se detuvo hasta el momento en que la tensión del gas carbónico era de 520^{mm} .—Como en la experiencia precedente se observó también que el gas era enteramente absorbible por la solución alcalina, y que la presión volvía á adquirir rápidamente el valor primitivo después de la extracción del gas mediante la bomba de mercurio.

Si en vez de extraer el gas dejamos enfriar lentamente el aparato, se observa que el anhídrido carbónico desprendido es absorbido poco á poco por la cal viva, regenerándose el compuesto primitivo. Se ve por tanto, que la tensión de disociación del carbonato cálcico aumenta ó disminuye con la temperatura, y

que su descomposición y recombinación en las circunstancias antedichas, está sólo limitada por la tensión máxima del gas carbónico desprendido.

La ley de que se trata ha sido confirmada por DEVRAY variando de muy diferentes maneras las condiciones de la experiencia. Si en vez de espato de Islandia se opera con la cal viva y una cantidad de gas carbónico insuficiente para saturarla, se observa que calentando la mezcla, el gas es absorbido hasta que la tensión llega al límite correspondiente á la temperatura que se considera. *Se puede, por tanto, sintetizar ó descomponer á voluntad el carbonato cálcico, á pesar de que una de las reacciones es exotérmica y la otra endotérmica, haciendo variar sólo la presión del gas carbónico que le rodea.*

Se puede á 1040 grados destruir completamente el espato, si sustraemos mediante la máquina neumática el anhídrido carbónico que se produce, manteniendo en el interior del aparato una presión inferior á 520^{mm}.—En este caso los cristales pierden su brillo, se eflorescen, por decirlo así, en su superficie, y la transformación avanza hacia el interior.—Y por el contrario, el espato conserva todo su brillo, sus ángulos no varían ni un segundo, y sus propiedades ópticas no se modifican, cuando se calienta á la misma temperatura en una corriente de gas carbónico á una presión superior á 520^{mm}, como, por ejemplo, á la ordinaria.

Estas experiencias clásicas de DEVRAY han inspirado por su claridad todas las investigaciones análogas sobre otros cuerpos.

Este sábio ha relacionado con la descomposición del carbonato cálcico por el calor, la deshidratación de las sustancias que pierden progresivamente su agua de cristalización á medida que la temperatura se eleva. Los hidratos, dice, se descomponen emitiendo una cantidad de vapor constante para una temperatura determinada, siendo aplicable á estos casos todo lo dicho respecto á la descomposición y recombinación del carbonato cálcico.

De donde resulta, que la condición de eflorescencia ó hidratación de una sustancia salina en una atmósfera ilimitada es la siguiente: *una sal se eflorescerá, cuando la tensión de su vapor sea superior á la del agua existente en la atmósfera á la temperatura*

en que se encuentra. Y por el contrario, una sal eflorescida se hidratará en el aire, cuando la fuerza elástica del vapor contenido en la atmósfera sea superior á la que emite á la misma temperatura la sal eflorescida.

La ley de las tensiones formulada por DEVILLE se cumple al descomponerse los bicarbonatos alcalinos á 100°, sobre todo en presencia del agua; al disociarse el óxido mercúrico y los correspondientes al grupo del platino; y, también al verificarlo los cloruros amoniacaes dobles, los hidruros metálicos, el hidrógeno sulfurado, seleniado y telurado, los hidratos en general, y otros muchos cuerpos.

Equilibrios producidos por el calor en sistemas homogéneos —La mayor parte de las determinaciones numéricas relativas á la disociación se aplica á *sistemas heterogéneos*; pero es muy importante el estudio de aquellos en que el cuerpo compuesto y los componentes son todos gaseosos ó líquidos, *sistemas homogéneos*, porque sólo en este caso hay un contacto perfecto é incesante de las partículas, sin que ninguna complicación secundaria las separe del campo de acción.

Las experiencias de este género son las que se prestan mejor al esclarecimiento de las leyes relativas al ejercicio de la *afinidad* si bien resultan algo más complejas, porque no sólo es preciso atender al límite y velocidad de las reacciones, estando los cuerpos actuantes en proporciones moleculares, sino también en el caso que uno de ellos esté en exceso, y cuando la reacción se hace en presencia de cuerpos porosos.

Las experiencias de ENRIQUE SAINTE-CLAIRE DEVILLE referentes á la descomposición del agua á temperaturas elevadas; las de ADOLFO WURTZ al estudiar la densidad del vapor de bromuro de amileno y del percloruro de fósforo á diversas temperaturas; las de DEBRAY que han demostrado —aplicando el método del tubo caliente y frío— que el cloruro mercurioso se disocia en volúmenes iguales de vapor de mercurio y sublimado corrosivo á la temperatura de 440 grados; las de BINEAU, TROOST, HORTSMANN, MOITESSIER y ENGEL acerca de la disociación del sulfhidrato amónico; las relativas á la disociación del hidrato de cloral efec-

tuadas por M. BERTHELOT; las de SCHLESING acerca de la descomposición parcial, á la temperatura ordinaria de los carbonatos alcalinos térreos disueltos en agua cargada de gas carbónico, *son los trabajos fundamentales en esta clase de reacciones.*

Nosotros vamos á resumir el estudio profundo hecho por LEMOINE acerca de la síntesis y descomposición limitadas del ácido iodhídrico por la acción del calor, considerando este equilibrio como tipo de todos los de su clase.

El hecho de la disociación del ácido iodhídrico ya había sido reconocido en 1867 por MR. HAUTEFEUILLE.—Cuando se calienta este gas, ó una mezcla de hidrógeno y vapor de iodo, á temperaturas superiores á 200 grados, se comprueba que en los dos casos se efectúa un cambio químico: el ácido se descompone y el hidrógeno y el iodo se combinan.—Un matraz de vidrio poco fusible lleno de gas iodhídrico, y cerrado á la lámpara, adquiere un color violado intenso cuando se le calienta convenientemente, y si contuviese hidrógeno y iodo se observaría que si se abre sobre el agua después de calentado, el líquido, al penetrar en su interior, toma una tinta roja en vez de la amarilla que tienen las soluciones acuosas de iodo, lo cual es debido á que el ácido iodhídrico formado disuelve este metalóide más fácilmente, y en mayor proporción que el agua pura.

Las causas que más influyen en la velocidad de la reacción y en la producción del límite, son, *la presión, la temperatura, el exceso de uno de los componentes, y la presencia de los cuerpos porosos.*

Cuando el hidrógeno y el vapor de iodo están mezclados en volúmenes iguales, la velocidad de la reacción es variable según la temperatura y la presión.—A 440° el equilibrio se produce al cabo de una hora; á 350° es preciso que pasen algunos dias; y á 260° es una de las reacciones más lentas que se estudian en Química mineral. Para precisar esta cuestión bastará decir, que á 260° se descompone en un mes un 2 por ciento del ácido iodhídrico, siendo la presión de 2 atmósferas; y calentando durante el mismo tiempo una mezcla de vapor de iodo é hidrógeno, sólo pasa al estado de combinación $\frac{1}{3}$ de la masa, y los $\frac{2}{3}$ permanecen

libres.—A temperaturas más elevadas la reacción se efectúa con gran rapidez, cualquiera que sea el estado inicial.

La *presión* hace variar la *velocidad de la acción química*, observándose que se llega al equilibrio final tanto más pronto cuanto es más grande la magnitud de aquella, es decir, cuanto más aproximadas están la moléculas; y que por el contrario en los sistemas gaseosos enrarecidos el equilibrio tarda mucho en establecerse.

Refiriéndonos á una mezcla de iodo é hidrógeno calentada á 350°, é investigando la fracción de la masa que resulta sin combinar al cabo de ocho horas, operando bajo presiones diferentes, encontramos los siguientes resultados:

<i>Presión.</i>	<i>Partes libres.</i>	<i>Partes combinadas.</i>
4 ^{atm.}	0'43	0'57
2	0'68	0'30
1	0'98	0'02

La magnitud del *límite* varía también con la *temperatura y la presión*, pero de una manera menos rápida que la *velocidad*. Con la temperatura el límite cambia de una manera notable, y la descomposición es tanto mayor cuanto la temperatura es más elevada.

Con la *presión* las variaciones del límite son muy débiles, pero estudiando LEMOINE la mezcla gaseosa iodo é hidrógeno, ha encontrado que cuando los gases están muy condensados la combinación es más completa.

El *exceso de uno de los componentes*, ó según la expresión clásica la *acción de la masa*, modifica considerablemente las condiciones de equilibrio. La magnitud del límite experimenta modificaciones importantes cuando las relaciones moleculares cuantitativas cambian, pero el efecto principal de la acción de la masa consiste en dar estabilidad al compuesto.

La *disociación ó descomposición parcial por el calor* es tanto más pequeña, cuanto uno de los elementos se halla en más grande exceso. Así que una misma cantidad de gas iodhídrico sometido á la

acción del calor, *se conservará tanto mejor cuanto más grande sea el exceso de gas hidrógeno en presencia.*

Las investigaciones de A. WURTZ acerca de la densidad del percloruro de fósforo gaseoso, y los trabajos de FRIEDEL sobre el éter metilclorhídrico, conducen á conclusiones análogas respecto á la influencia de la masa, es decir, *que el exceso de uno de los componentes impide la descomposición del compuesto.*

La presencia de ciertos cuerpos porosos facilita mucho esta clase de reacciones, cuando los sistemas son gaseosos.—MR. CORENWINDER había demostrado ya en 1851, que la combinación del iodo con el hidrógeno se hace directamente á 300° en presencia del musgo de platino.

Y por último: de las experiencias de LEMOINE resulta, que tanto la descomposición del gas iodhídrico, como la combinación del iodo con el hidrógeno, alcanzan el mismolímite, ora que se produzca lentamente bajo la acción exclusiva del calor, ó rápidamente por los cuerpos porosos. Estas substancias condensando los gases, no hacen más que acelerar una reacción que se produciría con lentitud excesiva empleando sólo el calor: actúan, por tanto, como si se aumentase la presión.

He aquí la verdadera explicación física del papel químico de los cuerpos porosos: *la llamada fuerza catalítica no existe.*

En resumen: los principios ó leyes generales empíricas de las reacciones limitadas producidas por el calor, son las siguientes:

PRINCIPIO GENERAL.—*En la disolución siempre se llega al mismo límite, ó al mismo estado de equilibrio, á una temperatura determinada, cualquiera que sea en el momento inicial el estado químico del sistema reversible que se considere.*

En los sistemas heterogéneos el límite de las reacciones está caracterizado por una cierta tensión de los productos gaseosos, que es constante para cada temperatura diferente, entre ciertos intervalos termométricos.

En los sistemas homogéneos el límite de la reacción está caracterizado á una temperatura y presión determinadas, por una cierta tensión

constante de los cuerpos gaseosos, si el sistema es gaseoso, y por una cierta proporción de las substancias líquidas si el sistema es líquido.

La velocidad y el límite cambian generalmente con la temperatura, y si el sistema es gaseoso, con la presión.

Y por último: el exceso de uno de los componentes hace variar de una manera considerable la magnitud del límite.

El exceso de uno de los cuerpos reaccionantes influye siempre, y de una manera considerable, sobre la magnitud del límite, impidiendo á veces que la transformación se haga en un sentido determinado y hasta invirtiéndole.—Y las experiencias realizadas demuestran, que cuando los cuerpos se combinan en volúmenes iguales, hay simetría en la influencia ejercida por cada uno de los componentes; pero en el caso contrario la acción de la masa es asimétrica.—Se comprende que doble cantidad, por ejemplo, de hidrógeno, influya tanto como la mitad de oxígeno al producirse el agua.

Las reacciones limitadas producidas por el calor (*Disociación*) son muy sencillas, pero existen otros equilibrios más complejos, en los cuales intervienen mayor número de cuerpos, que son los que vamos á estudiar ahora.

Equilibrios producidos por sólo reacciones químicas inversas.—De la misma manera que en la disociación, los sistemas de cuerpos en presencia pueden ser homogéneos ó heterogéneos.

El tipo de estos equilibrios está constituido por los fenómenos de eterificación, estudiados de la manera más completa y profunda por el eminente Químico M. BERTHELOT.

Cuando un alcohol y un ácido están en presencia tienden á unirse totalmente con eliminación de agua, pero al mismo tiempo el agua formada tiende á descomponer el éter en sus dos componentes ácido y alcohol.

Estas dos reacciones inversas limitan la acción y determinan un equilibrio que se comprueba por varias experiencias.

Si calentamos á 200°, por ejemplo, durante 24 horas una série de tubos de vidrio cerrados á la lámpara, casi llenos de una mezcla de alcohol y ácido benzóico en pesos equivalentes, y cierto

número de otros tubos con eter benzóico y un doble equivalente de agua, estas dos experiencias inversas conducen al mismo resultado. Las dos series de tubos encerrarán el 65'5 por 100 de su peso de eter benzóico, y el resto, ó sea un tercio, será una mezcla de alcohol y ácido libres.

Se puede demostrar que *la presencia del agua es la única causa que interviene limitando la combinación*, eliminándola á medida que se produce.

Si calentamos á 215° en vasija cerrada una molécula-gramo de alcohol etílico y otra de ácido esteárico, poniendo en presencia de estos cuerpos un tubito con algunos fragmentos de barita cáustica, la eterificación será completa: la prueba no puede ser más concluyente.

Y MR. BERTHELOT ha comprobado:

1.º—*Que las cantidades de ácido y alcohol que se combinan en cada instante son proporcionales al producto de las masas reaccionantes.*

Y como las masas van disminuyendo sin cesar por el hecho mismo de la transformación del sistema, se comprende que la reacción se debilite (influencia de la masa).

La *temperatura* apenas si tiene influencia sensible en el límite de la reacción. El mismo sábio francés ha estudiado minuciosamente como influye en la magnitud del límite la naturaleza los cuerpos reaccionantes, y ha llegado á la siguiente conclusión:

2.º—*Que las proporciones de un ácido y de un alcohol primario que entran en combinación, si estos dos cuerpos se han mezclado en proporciones equivalentes, son casi independientes de la naturaleza del ácido y del alcohol.*

La proporción del eter formado oscila entre 60 y 70 %_o, es decir, alrededor de los $\frac{2}{3}$ del equivalente.

3.º—*Que en un sistema homogéneo formado de ácido, de alcohol primario, de eter neutro y de agua, según proporciones moleculares, el límite de la reacción depende de las relaciones ponderales que existen entre las masas en presencia.*

Presentan análogos fenómenos la mayor parte de las sales que son descompuestas por el agua de una manera más ó menos completa, aunque ningún cambio se ofrezca á nuestra vista. En estos

casos hay, ó se produce un equilibrio entre el agua, la sal y los productos de su descomposición, que se halla sometido á las leyes generales que presiden á las transformaciones limitadas en sistemas homogéneos.

Se encuentran en este caso las sales amoniacaes, tanto de ácidos fuertes como débiles, y muy particularmente los sulfuros alcalinos, que se descomponen por el agua casi completamente; los boratos de los mismos metales; las combinaciones de los ácidos orgánicos con el potasio y sódio; las sales ácidas y las dobles que han sido estudiadas por FAVRE, WALSON, WIEDEMANN y otros ilustres Químicos, designando á este género de reacciones con el nombre de *disociación cristalina*.

Estos estudios tienen una grande importancia desde el punto de vista teórico y práctico.

La acción medicamentosa de las aguas minerales es claro que depende de la naturaleza de los cuerpos disueltos, pero el estado de combinación ó descomposición total ó parcial de los compuestos en disolución, se comprende también que ha de hacer variar extraordinariamente su acción terapéutica.

La teoría de las acciones ejercidas por las aguas llamadas sulfurosas será bien diferente, según que se admita la simple disolución, y, por tanto, la existencia real de los sulfuros alcalinos disueltos, ó bien la separación total ó parcial en hidrógeno sulfurado y álcali libre.

Y otro tanto puede decirse de las aguas ferruginosas. Para la explicación de sus efectos terapéuticos es de la más alta importancia saber, si la sal se halla ó no descompuesta en sal ácida y básica, fácilmente atacable esta última por ciertos principios inmediatos de la economía, ó si su descomposición se efectúa en ácido libre y óxido soluble, privado éste de toda reacción básica, inactivo y coagulable por los menores vestigios de materias extrañas, sirviendo estos estudios para el esclarecimiento de su importancia bioquímica.

El conocimiento del estado real de las sales alcalinas contenidas en la sangre, el del oxígeno y el gas carbónico en el mismo líquido es de capital importancia en *Fisiología*.

El de las sustancias que se emplean en tintorería haría acaso variar por completo las teorías relativas á la fijación de los colores.

El saber la constitución verdadera de los cuerpos disueltos en los líquidos fisiológicos, tanto del reino animal como del vegetal, es importantísimo para la explicación teórica de su papel funcional.

Y otro tanto podemos decir respecto de las soluciones medicamentosas, y de las que se emplean generalmente en la industria, en las artes y en la economía doméstica, disueltas en diferentes vehículos.

Se incluyen también en el estudio de las reacciones limitadas en sistemas homogéneos, los diferentes casos que pueden ocurrir en la distribución de una base entre dos ácidos, y la de un ácido entre dos bases; la acción recíproca de las sales solubles en disolución; y las dobles descomposiciones por vía seca.

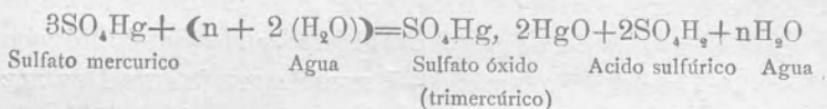
Entre las reacciones químicas reversibles que han sido mejor estudiadas, está la del agua sobre el hierro y la del hidrógeno sobre el óxido del mismo metal.—HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE en 1870 ha sometido á medidas muy precisas, análogas á las de las experiencias de disociación, la acción bien conocida del vapor de agua sobre el hierro, y la inversa del hidrógeno sobre el óxido magnético.—Estos fenómenos, dice, dependen principalmente de la tensión del gas en que se efectúan, sin que la masa más ó menos considerable del cuerpo sólido los modifique cualquiera que sea ésta.—Así que sometiendo en un espacio limitado un peso cualquiera de hierro á la acción del vapor de agua, manteniendo la temperatura de éste constante é impidiendo su condensación, el hierro se oxida hasta que la tensión del hidrógeno llega á un cierto valor fijo, en tanto que permanezca invariable la temperatura.

Si la temperatura del metal se eleva, la descomposición del agua se acelera; á 200 grados el límite no se produce hasta que pasan algunos días; se llega á él en algunas horas cuando se opera á 360°; y á 1600 grados se determina al cabo de algunos minutos.

BERTHELOT dice que las cantidades de calor desprendidas por la oxidación del hierro, y por la acción del hidrógeno sobre el óxido, son casi iguales; y que en este caso, como en otros análogos en que los valores térmicos son próximos, se originan equilibrios, indicio seguro de que se producen fenómenos de disociación de los diversos óxidos de hierro que se forman, ó acaso de los hidratos, y de aquí que las dos reacciones inversas sean posibles.

MR. A. DITTE en 1874 ha formulado también leyes análogas á las de disociación en sistemas homogéneos para las descomposiciones que experimentan algunas sales por el agua, cuando de estas reacciones resulta la precipitación de una nueva sal generalmente básica, insoluble ó poco soluble, lo cual hace el sistema heterogéneo.

En la descomposición del sulfato neutro de mercurio por el agua como indica la igualdad siguiente:



Dice que á la temperatura de 12° esta descomposición se verifica en tanto que la cantidad de ácido sulfúrico libre contenida en un litro de líquido es más pequeña que 67 gramos. Este peso de ácido disuelto señala el límite del equilibrio entre las dos reacciones inversas, que son por un lado el cambio de sulfato-óxido en neutro por la adición de ácido sulfúrico, y por otro la transformación del sulfato neutro en básico insoluble, con pérdida ó separación de ácido sulfúrico.

Este límite es independiente de los pesos de los sulfatos básico y neutro excedentes, ya que estas sales estén disueltas, ó que permanezcan insolubles en el líquido, pero varía con la temperatura. La cantidad mínima de ácido libre que debe contener el disolvente para no descomponer el sulfato neutro de mercurio, aumenta cuando la temperatura se eleva. Así se explica por qué se enturbia, al calentarla, una solución clara y transparente de sulfato de mercurio conteniendo 67 gramos por litro de ácido

sulfúrico: la sal disuelta se desdobra parcial ó totalmente, á fin de proporcionar al líquido el ácido sulfúrico libre que corresponde á la nueva temperatura.

Las mismas leyes se han determinado en todos los casos análogos, como por ejemplo en la descomposición del nitrato neutro de bismuto, cuyo límite en frío es de 87 gramos de ácido nítrico por cada litro de la solución; en la del tricloruro de antimonio, limitada á la temperatura ordinaria por 159 gramos de ácido clorhídrico (ClH , $3\text{H}_2\text{O}$); en la del sulfato cálcico potásico, que se desdobra en sulfato alcalino soluble y alcalino-terreo poco soluble, etc., etc.

En suma: las leyes que presiden á los equilibrios producidos por dos reacciones químicas inversas, sin intervenció del calor, son análogas á las que hemos consignado al hacer el estudio de la disociación.—Y tampoco son diferentes las que presiden á los equilibrios eléctricos, como por ejemplo en la producción del ozono bajo influencia de los aparatos de *efluvio* más perfeccionados; en la combinación del nitrógeno con el oxígeno mediante las chispas eléctricas (experiencias clásicas de CAVENDISH); en la descomposición del amoníaco, en la del acetileno, ácido cianhídrico y otros muchos cuerpos por influencia de las diferentes formas de aplicación de la energía eléctrica.

XIII.

Leyes á que están sometidas las transformaciones químicas.—Estas leyes son como el resumen del estado de nuestros conocimientos actuales, y constituyen el fundamento indestructible de la ciencia química.

Se pueden clasificar en dos grupos principales:

1.º—**Leyes de las reacciones ilimitadas.**

2.º—**Leyes de las reacciones limitadas ó reversibles.**

Y tanto el primer grupo como el segundo, pueden subdividirse en otros dos

A).—**Leyes que se refieren á las masas.**

B).—**Leyes relativas á la energía.**

1.º—**Leyes de las reacciones ilimitadas.**

A.—**Leyes relativas á las masas.**

I.—**Ley de Lavoisier ó de los pesos.**—Esta ley descubierta por LAVOISIER como resultado inmediato de la aplicación de la balanza á las investigaciones químicas, es la siguiente:

«*El peso de un cuerpo compuesto es siempre igual á la suma de los pesos de los componentes*».

Este enunciado puede representarse por la igualdad siguiente:

$$P = p' + p'' + p''' + \dots$$

en la que P representa el peso del compuesto y p' , p'' , p''' los pesos de los componentes.

En efecto: cualesquiera que sean la naturaleza y la serie de los cambios que los cuerpos experimentan, jamás hay ni creación ni destrucción de materia: á través de todas las modificaciones el peso de los cuerpos transformados permanece invariable.

II.—Ley de Proust ó de las proporciones definidas.—Esta ley entrevista por BERGMANN, WENZEL, RICHTER y LAVOISIER ha sido descubierta por PROUST, y establecida definitivamente en la ciencia, después de una larga discusión con BERTOLLET en 1806.

Su enunciado más sencillo es el siguiente:

“ Toda especie química resulta de la unión en proporciones relativas invariables de los elementos que la componen, ”

Si analizado un peso P de un compuesto hemos encontrado las cantidades p_1 y p_2 de los componentes, y en otro peso P' del mismo compuesto las p'_1 y p'_2 de los mismos componentes, se tendrán las siguientes relaciones:

$$P = p_1 + p_2 \text{ y } P' = p'_1 + p'_2$$

y además las que exponemos á continuación:

$$\begin{aligned} p_1 : p_2 &:: p'_1 : p'_2 = \text{constante} \\ P : p_1 &:: P' : p'_1 \\ P : p_2 &:: P' : p'_2 \end{aligned}$$

Estas relaciones traducidas á lenguaje vulgar, nos muestran que en cada compuesto químico hay una relación constante no sólo entre los pesos de los componentes, sino también entre el peso del compuesto y cada uno de los elementos que le constituyen.

Si, por ejemplo, 100 partes de cloruro de sódio (sal común) contienen 60'56 de cloro y 39'44 de sódio, podemos afirmar que entre los pesos P_{Cl} y P_{Na} de cloro y sódio contenidos en un peso cualquiera P_{ClNa} de sal común, y entre este peso y el de cada uno de los componentes existirán las relaciones.

$$P_{Cl} : P_{Na} :: 60'56 : 39'43 \quad P_{ClNa} : P_{Cl} :: 100 : 60'56$$

$$P_{ClNa} : P_{Na} :: 100 : 39'44$$

y estas relaciones existen, ora provenga la sal analizada del reino

mineral, vegetal ó animal, ó bien que se produzca en nuestros laboratorios por los múltiples procedimientos analíticos y sintéticos conocidos.

De modo que en 100 gramos de cloruro de sódio puro hay siempre 39^{gm},44 del metal (sódio), y 60^{gm},56 del halógeno (cloro) Y se observa además, que si ponemos en presencia uno de los elementos de este compuesto con un exceso del otro, y determinamos la combinación, se realiza siempre en las *mismas proporciones antedichas*, permaneciendo inalterada la cantidad excedente del cuerpo simple.

Las relaciones antedichas se verifican también en todos los fenómenos ó acciones químicas, pudiendo afirmar de una manera general, *que en toda reacción química hay una relación constante.*

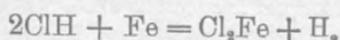
1.º—*Entre los pesos de los cuerpos reaccionantes.*

2.º—*Entre los pesos de los cuerpos producidos.*

3.º—*Entre el peso de cada uno de los que reaccionan, y el de cada uno de los que se producen.*

Cuando 72'90 partes de ácido clorhídrico reaccionan, por ejemplo, con 56'02 de hierro, y producen 2 partes de hidrógeno y 128'92 de cloruro ferroso, podemos afirmar que al transformarse el sistema de cuerpos ácido clorhídrico y hierro en hidrógeno y protocloruro de dicho metal, se verifican las relaciones:

Peso del ácido	:	Peso del hierro	::	72'90	:	56'02
Peso del hidrógeno	:	Peso del cloruro	::	2'00	:	128'92
Peso del ácido	:	Peso del hidrógeno	::	72'90	:	2 etc.



Cuando se combinan el amoniaco y el ácido nítrico, se observa que 17'064 gramos del primer cuerpo se unen siempre con 63'048 del segundo, para formar una molécula-gramo ó sean 80^{gm},112 de nitrato amónico. Y nunca se une más ni menos amoniaco con los 63'048 de ácido para formar dicho compuesto, cualesquiera que sean las circunstancias en que se verifique la reacción. La ley se cumple lo mismo cuando se unen los simples que cuando lo verifican los compuestos.

III.—Ley de Daltón ó de las proporciones múltiples.—Esta ley debida á DALTON, es la siguiente, comprendiendo las observaciones de WOLLASTON relativas á los cuerpos compuestos.

“Los pesos variables de un cuerpo simple ó compuesto que se combinan con una cantidad fija de otro para formar una serie de especies químicas, guardan entre sí una relación muy sencilla.”

Así, por ejemplo, refiriendo á un mismo peso del metal las diversas cantidades ponderales de oxígeno que se unen con el bario, tendremos:

COMPOSICIÓN.

	Bario.	Oxígeno.
Protóxido de bario (BaO).	137.. . . .	16 = 16 × 1
Bióxido de bario. (BaO ₂).	137.. . . .	32 = 16 × 2

Las relaciones sencillas en que están las cantidades del cuerpo que varía (O) son por lo tanto 1 : 2.

Si consideramos de la misma manera los diferentes oxianhidrídos del cloro, tendremos:

COMPOSICIÓN.

	Cloro.	Oxígeno.
Anh. hipocloroso. . (Cl ₂ O).	35'45	8 = 16 × $\frac{1}{2}$
Anh. cloroso. . . . (Cl ₂ O ₃).	35'45	24 = 16 × $\frac{3}{2}$
Anh. cloroso-clórico (Cl ₂ O ₄).	35'45	32 = 16 × 2

En este caso las relaciones de los diferentes pesos de oxígeno que se unen con 35'45 de cloro son entre sí como $\frac{1}{2} : \frac{3}{2} : 2$, ó como los números 1 : 3 : 4 (multiplicando los anteriores por 2).

El carbono uniéndose con el hidrógeno produce entre otros los siguientes hidrocarburos, llamados *etino* (C₂H₂), *eteno* (C₂H₄), *etano* (C₂H₆) y *formeno* (CH₄), cuya composición centesimal respectiva es la siguiente:

	Etino.	Eteno.	Etano.	Formeno.
Carbono.	92'3	85'7	80	75
Hidrógeno.	7'7	14'3	20	25
	100'0	100'0	100	100

Estas proporciones en que los cuerpos se combinan nada nos enseñan con respecto á la ley de las proporciones múltiples, pero si referimos su composición á uno de carbono, tendremos:

Carbono.	1	1	1	1
Hidrógeno.	0'083	0'166	0'249	0'333

Observándose desde luego que las cantidades variables de hidrógeno son múltiples de la menor ó como 1 : 2 : 3 : 4.

Si refiriésemos la composición á 12 de carbono, tendríamos:

		COMPOSICIÓN.	
		Carbono.	Hidrógeno.
Acetileno ó etino.	(C ₂ H ₂).	12	1
Etileno ó eteno.	(C ₂ H ₄).	12	2
Etano (hidruro de etilo. (C ₂ H ₆).		12	3
Formeno ó metano.	(CH ₄).	12	4

Vemos, pues, que la ley de la proporcionalidad simple de las cantidades del cuerpo que varía es bien clara en todos los casos.

Y por último: uniéndose el ácido sulfúrico ordinario con la potasa, obtendremos los dos cuerpos siguientes:

		COMPOSICIÓN.	
		Ácido sulfúrico.	Potasa.
Sulfato ácido de potasio (SO ₄ HK).		98	56 = 56 × 1
Sulfato neutro de potasio (SO ₄ K ₂).		98	112 = 56 × 2

En este caso también las relaciones de los cuerpos compuestos potasa y ácido sulfúrico, que originan los sulfatos ácido y neutro de potasio, son como los números 1 : 2.

Y la ley es aplicable, no sólo á los compuestos binarios y ternarios sino también á los cuaternarios, etc.

Si tres ó cuatro cuerpos combinándose en proporciones diferentes forman series de compuestos, y la composición de uno de estos fuese



la composición de los restantes, y de un modo general la de toda la série, satisface á la condición

$$m A : n B : p C \text{ ó } m A : n B : p C : q D$$

en la que los multiplicadores de cada elemento pueden ser simples números enteros.

IV.—**Ley de Wenzel y Richter ó de las proporciones recíprocas.**—Según estos Químicos *las cantidades de diferentes bases B, B', B'', etc., que neutralizan una invariable de un ácido, son también las que saturan otra constante de otro ácido; y los pesos de diversos ácidos A, A', A'', etcétera, que neutralizan uno fijo de una base, son asimismo los que saturan otro constante de otra base.*

De modo que las cantidades de las diferentes bases B, B', B'' se equivalen para neutralizar á cada uno de los ácidos A, A', A'', y recíprocamente los diferentes ácidos al combinarse con una cualquiera de las citadas bases.

Estas observaciones de WENZEL y RICHTER hechas al finalizar el siglo pasado, se generalizaron después á las combinaciones recíprocas de los cuerpos simples, y se establecieron los *números proporcionales, llamados también equivalentes químicos, que representan las relaciones en peso según las que se verifican las combinaciones de los elementos entre sí.*

En efecto: las cantidades 35'45 de cloro, 80 de bromo, 127 de iodo, 8 de oxígeno, 16 de azufre, 39'5 de selenio, 4'6 de nitrógeno, 10'34 de fósforo y 3 de carbono, etc., que se combinan con 1 de hidrógeno, son también exactamente, ó después de multiplicarlas por factores racionales simples, las que se combinan entre sí.

Así tenemos, que

Cl : Br :: 35'45 : 8	O : N :: 8 : n × 4'6 (n=3, $\frac{5}{3}$, 1)
Cl : I :: 35'45 : n × 127 (n=1, $\frac{1}{3}$)	Cl : N :: 35'45 : 4'6
Br : I :: 80 : 127	Cl : C :: 35'45 : n × 3
Cl : O :: 35'45 : n × 8	O : C :: 8 : n × 3 (n=1, 2)
Cl : S :: 35'45 : n × 16	Cl : P :: 35'45 : n × 10'33 (n=1, $\frac{5}{3}$)
O : S :: 8 : n × 16	etc.

Y se observa también, que con 35'45 de cloro se combinan $n \times 8$ de oxígeno; $n \times 16$ de azufre; 24 de antimonio; 25 de arsénico; 23 de sódio; 39 de potásio; 12 magnésio; 20 de cálcio; 32'5 de zinc; $n \times 100$ de mercurio; $n \times 18'66$ de hierro; 108 de plata, etc.

Y de una manera análoga el oxígeno y el azufre se unen entre sí en la razón $8 : n \times 16$.

Estamos, pues, en presencia de una ley general, y construyendo una tabla de las cantidades ponderales de los diferentes elementos que se combinan con un mismo peso de otro cualquiera de ellos, como por ejemplo, el oxígeno, se tendrán las constantes de todos los elementos, no sólo con relación á los compuestos oxigenados, sino también con respecto á cualquiera otro género de compuestos (1).

La determinación de estos números es de capital importancia, como base experimental esencialmente química para determinar *las constantes de reacción y combinación actualmente en uso*.

En efecto: determinados los pesos de los diferentes cuerpos simples que se combinan con uno fijo de otro cualquiera, la ley de las proporciones recíprocas nos enseña, que los elementos se combinan entre sí en las relaciones expresadas por dichos pesos ó por sus múltiplos más sencillos.

Es posible, por lo tanto, asignar á cada elemento una constante numérica, que sirva para expresar la composición de cualquier compuesto.

Para establecer un sistema de estas constantes ó pesos de combinación, lo primero que se necesita es escoger el elemento

(1) Estos números se ha dicho que expresan las relaciones en peso según las cuales los cuerpos se combinan ó se sustituyen.—Pero esto no es exacto, por-

14

que si 14, por ejemplo, de nitrógeno se combinan con 8 de oxígeno, sólo —

3

sustituyen á un peso igual del mismo cuerpo. Y si la equivalencia de sustitución es como vemos incierta, la de combinación tampoco es general. GERHARDT en 1848 decía: "cuando se habla del equivalente de un cuerpo, es preciso manifestar á qué otro cuerpo, á qué función, y á qué propiedades este equivalente debe responder,,. "Los mal llamados *equivalentes* no indican otra cosa más que las relaciones ponderales en que se efectúan las combinaciones químicas,,

que ha de servir de punto de partida, y fijar el número proporcional que haya de corresponderle.

El primer sistema de las constantes de los elementos dado á conocer, fué el de DALTON (1808) en el cual el número proporcional del hidrógeno le hizo igual á 1.—WOLLASTON (1814) y BERZELIUS (1818) partieron del oxígeno, cuya constante era para el primero igual á 10 y para el segundo igual á 100.

Actualmente el hidrógeno es de hecho la unidad teórica de todos los sistemas de números proporcionales ó pesos de combinación, resultando así la ventaja de simplificar los de los demás elementos (1).

Para determinar el número proporcional de un elemento es preciso calcular la cantidad de este que se combina con 1 de hidrógeno, cálculo que requiere el conocimiento de la análisis centesimal de los compuestos hidrogenados.

Así, de la composición del amoniaco que es 82'40 por 100 de nitrógeno y 17'60 de hidrógeno, se deduce que el número proporcional del nitrógeno es 4'68.

En efecto: si con 17'60 de hidrógeno se han combinado 82'40 de nitrógeno, con 1 de hidrógeno ¿cuánto se combinará?

$$17'60 : 82'40 :: 1 : x$$

$$x = \frac{82'40 \times 1}{17'60} = 4'68$$

De la composición de los compuestos hidrocarburados *etino*, *etano* y *formeno* mencionados anteriormente, según el compuesto que sirva para el cálculo, el número proporcional del carbono resultará, 3, 6 ó 12, y lo mismo sucede con todos los demás elementos que forman más de una combinación, los cuales tendrán tantos números proporcionales, cuantos sean

(1) Para pasar de los números de BERZELIUS ó los de WOLLASTON á los del H=1, basta dividir los primeros por 12'5, que es la cantidad de hidrógeno que se combina con 100 de oxígeno, y los segundos por 1'25, que es un número diez veces menor.

los compuestos de la serie en que entran. Esta indeterminación puede evitarse escogiendo, por ejemplo, el número menor de todos, y así el que corresponde al carbono será 3 y el del oxígeno 8.

Como el hidrógeno no se combina más que con un corto número de elementos, resultaría que el de las constantes determinables sería también muy pequeño, á no emplear otras unidades auxiliares; y al efecto se ha hecho uso de las cantidades 8 de oxígeno y 35'45 de cloro, que son la menor de oxígeno y la única de cloro que se unen con 1 de hidrógeno. Y como con raras excepciones todos los elementos se combinan con el oxígeno y con el cloro, se han podido construir tablas completas de números proporcionales sin dejar de tener como unidad fundamental el hidrógeno.

El cálculo que es necesario hacer en estos casos es el mismo que hemos consignado anteriormente.

Así, por ejemplo, siendo la composición centesimal del óxido magnésico (MgO) 60'28 de Mg y 39'72 de oxígeno, plantearemos la siguiente proporción:

Si con 39'72 del oxígeno se combinan 60'28 de magnésio con 8 de oxígeno ¿cuánto magnésio se combinará?

$$39'72 : 60'28 :: 8 : x$$

$$x = \frac{60'28 \times 8}{39'72} = 12'15$$

Pero resulta, que con relación al hidrógeno igual 1, al oxígeno igual 8, y al cloro 35'45, un mismo cuerpo simple puede tener varios números proporcionales. En este caso se toma como verdadero el menor de la serie, así podremos construir tablas que nos muestren *la cantidad mínima de cada elemento que se combina con 1 de hidrógeno, ó con 8 de oxígeno, ó con 35'45 de cloro*, observándose á veces que los números no son idénticos, si bien entre ellos hay siempre una relación muy sencilla.

Así, por ejemplo, las mínimas cantidades de azufre que se combinan respectivamente con 1 de hidrógeno, 8 de oxígeno y

35'45 de cloro guardan entre sí la relación 6 : 3 : 2; las del cobre 2 : 1 : 1; las del potasio 1 : 1; las del fósforo 5 : 3 : 3, etc.

Para decidirse por uno cualquiera de estos números, y adoptarle como constante del elemento, PATTISSON MUIR profesor de Química en la Universidad de Cambridge, ha propuesto que se de el nombre de peso de combinación de un elemento, al *menor múltiplo de las cantidades menores del elemento que se combinan con 1 de hidrógeno, 8 de oxígeno y 35'45 de cloro* (1).

Los números que así resultan son los consignados á continuación, y vamos á demostrar ahora que con ellos se puede llegar, mediante consideraciones exclusivamente químicas, á las constantes definitivas de reacción y combinación adoptadas actualmente, y, por lo tanto, que deben suprimirse las denominaciones de *pesos moleculares* y *atómicos* que se les da generalmente.

NÚMEROS PROPORCIONALES DE PATTISSON MUIR.

Aluminio.	9'00	Escándio.	14'69
Antimónico.	119'60	Estaño.	29'45
Arsénico.	74'91	Estróncio.	43'65
Azufre.	15'99	Fluor.	19'10
Báριο.	68'40	Fósforo.	30'96
Berilio.	4'54	Gálio.	23'30
Bismuto.	207'99	Germánio.	18'08
Boro.	3'66	Hidrógeno.	1'00
Bromo.	79'76	Hierro.	18'63
Cádmio.	55'92	Indio.	37'80
Cálcio.	19'95	Iodo.	126'53
Carbono.	2'99	Iridio.	96'25
Cerio.	35'00	Lantano.	46'17
Césio.	132'70	Lítio.	7'01
Cloro.	35'37	Magnésio.	12'00
Cromo.	17'48	Manganeso.	54'80
Cobalto.	59'00	Mercurio.	99'90
Cobre.	63'20	Molibdeno.	95'8
Didímico.	» »	Nikel.	29'30
Erbio.	55'33	Niobio.	18'74

(1) Dicc. de WATTS, art. *Combining Weights*,

Nitrógeno.	14'01	Tantalo.	36'40
Osmio.	47'75	Teluro.	62'50
Oro.	65'60	Térbio.	49'33
Oxígeno	7'98	Tálio.	67'88
Paladio.	26'50	Tório.	57'97
Platino.	48'575	Titano.	12'00
Plata.	107'66	Tungsteno.	30'60
Plomo.	103'20	Urano.	240,00
Ródio.	104'50	Vanadio.	51'21
Rubidio.	85'20	Yterbio.	57'69
Ruténio	26'00	Ytrio.	29'87
Selénio.	78'78	Zinc.	32'55
Silicio.	7'00	Zircónio.	22'60
Sódio.	23'00		

Determinando la fórmula empírica del ácido acético, haciendo uso de los números de PATTISSON ($C = 3$; $H = 1$; $O = 8$) en vez de los pesos atómicos de los elementos componentes; y siendo la composición centesimal de dicho compuesto, 40 de carbono, 6'67 de hidrógeno, y 53'33 de oxígeno, tendríamos como cocientes 13'33, 6'67 y 6'66, cuya relación es 2 : 1 : 1.

La fórmula práctica ó experimental de este cuerpo sería, por lo tanto, $C_2H_2O_2$, ó una cualquiera de las $C_4H_4O_4$, $C_6H_6O_6$, $C_8H_8O_8$, etcétera, que son múltiples de la primera, y expresan igualmente la composición del ácido acético.

Si hiciésemos lo mismo con los compuestos de carbono é hidrógeno, *acetileno* ó *etino*, *etileno* ó *eteno*, *etano* ó *hidruro de etilo*, y *metano* ó *formeno*, ya citados anteriormente tendrían las fórmulas C_2H , C_2H_2 , C_2H_4 , y CH respectivamente.

Pero el *etino* ó *acetileno* se convierte en *eteno* ó *etileno* fijando una cantidad de hidrógeno igual á la que ya posee, sin modificarse la cantidad de carbono. Las fórmulas definitivas del *acetileno* y *eteno* deben, pues, tener la misma cantidad de carbono, y la de este último doble hidrógeno que la del acetileno. Luego siendo la del primer cuerpo C_2H , la del etileno será C_2H_2 ; y si por cualquiera razón tuviésemos que modificar la del acetileno, la del etileno debe también modificarse manteniendo la igualdad de la cantidad de carbono, y la relación 1 : 2 en las del hidrógeno.

Pero la fórmula C_4H del acetileno es insuficiente para expresar la reacción del sodio y potasio sobre dicho cuerpo, en la que estos metales sustituyen sólo la mitad del hidrógeno en la proporción de 1 de H por cada 23 de Na ó 39 de K. Por lo tanto, en el acetileno debe haber un número par de unidades de hidrógeno, y la fórmula debe ser por lo menos C_8H_2 , y así podremos explicar la derivación de los compuestos C_8HNa y C_8HK . Y á la misma conclusión llegaríamos estudiando la sustitución del hidrógeno de dicho hidrocarburo por el cloro, siendo la fórmula C_8H_2 la que se presta á indicar la posibilidad de la formación de los compuestos C_8HCl y C_8Cl_2 , que la C_4H es incapaz de hacer prever.

Modificada la fórmula del acetileno es preciso alterar la del etileno, que no puede ser inferior á C_8H_4 . Y en efecto, esta fórmula es la que se presta á expresar, que la cuarta parte del hidrógeno de esta substancia puede ser sustituido por el cloro, fenómeno que ni la fórmula empírica C_2H , ni la modificada C_4H_2 , explicarían.

El *etileno* ó *eteno* uniéndose con una cantidad de hidrógeno igual á la mitad del que ya contiene, sin alterarse la del carbono, se convierte en *etano*, y esto exige que se duplique la fórmula empírica C_2H_2 , debiendo ser la definitiva C_4H_4 , la cual sirve también para explicar la sustitución posible, por sextas partes, del hidrógeno que contiene por el cloro.

Y por último: el *metano* ó *formeno* no puede tener por fórmula CH , porque es insuficiente para expresar la sustitución por cuartas partes de su hidrógeno por el cloro, dando lugar á cuatro derivados clorados: tendrá, pues, que ser por lo menos cuádrupla, ó sea C_4H_4 la que represente la *unidad de reacción*.

Según las consideraciones anteriores vemos que las fórmulas representativas de las *unidades de reacción* de los cuatro referidos hidrocarburos son:



Pero se observa en estos compuestos carbonados, que el símbolo C va siempre acompañado de índices, y habiéndose observado que en todos los compuestos orgánicos el mínimo de carbono que aparece en las fórmulas definitivas es $C_4=12$, se ha admitido que la verdadera *unidad de combinación de este elemento* no es el número de PATTISSON $C=3$, sino cuatro veces mayor, y, por consiguiente, que las fórmulas deben ser:



Del ácido acético podemos hacer iguales ó análogas consideraciones. Por sustitución de su hidrógeno resultan tres ácidos cloracéticos, que todos contienen todavía hidrógeno sustituible por mitades mediante el potasio ó el sódio, de donde resulta que la fórmula debe contener por lo menos cuatro unidades de hidrógeno, convirtiéndose en $C_8H_4O_4$. Pero como la cantidad mínima de carbono que aparece en las fórmulas de los compuestos orgánicos es $C_4=12$, y la del oxígeno $O_2=16$, la fórmula definitiva será $C_2H_4O_2$.

Vemos, pues, que para llegar á establecer las *constantes de los elementos* es preciso saber, primero cuáles son las fórmulas del mayor número posible de compuestos de cada elemento, mediante ciertas consideraciones químicas, y determinar después el máximo común divisor de los índices que afectan al símbolo de cada elemento, y el producto del número proporcional que sirvió de constante provisional por ese máximo común divisor será la constante definitiva del elemento, ó *su unidad de combinación*, que debe ser la representada por el símbolo y la que ha de emplearse en la construcción de las fórmulas.

Este medio utilizado para fijar las constantes del carbono y del oxígeno, demostraría también que la del azufre es igual á $S_2=32$; la del aluminio $Al_3=27$; la del silicio $Si_4=24$; la del boro $B_3=11$, etcétera.

Los números que así se obtienen son los llamados *pesos*

atómicos deducidos de hechos exclusivamente químicos, y sin el auxilio de ninguna hipótesis (1).

V.—Ley de los volúmenes ó de Gay-Lussac.—Esta ley se expresa del modo siguiente:

“Si dos gases ó vapores actúan químicamente entre sí, los volúmenes que entran en reacción y se unen están en una relación muy sencilla; y si el producto del cambio es gaseoso, hay también una reacción simple entre su volumen y el que tenían los cuerpos antes de combinarse.”

Esta ley no es exacta más que cuando los gases ó vapores á la temperatura que se les considera tienen el mismo coeficiente de compresibilidad ó de dilatación por el calor, y cuando se mide su volumen en condiciones físicas idénticas.

A continuación indicamos las proporciones en que algunos cuerpos gaseosos se unen, y el volumen del compuesto resultante.

1 vol. del cloro	+1 vol. de hidrógeno	=2 vol. ClH
1 vol. de nitrógeno	+1 vol. de oxígeno	=2 vol. NO
2 vol. de cloro	+2 vol. de óxido de carbono	=2 vol. Cl ₂ CO
2 vol. de cloro	+2 vol. de etileno	=2 vol. Cl ₂ C ₂ H ₄
2 vol. de hidrógeno	+1 vol. de oxígeno	=2 vol. H ₂ O
2 vol. de cloro	+1 vol. de oxígeno	=2 vol. Cl ₂ O
3 vol. de hidrógeno	+1 vol. de nitrógeno	=2 vol. de NH ₃
3 vol. de hidrógeno	+1/2 vol. de vapor de fósforo	=2 vol. de PH ₃

Debemos advertir, que si dos gases ó dos vapores pueden formar varios compuestos definidos, se observa que *con un volumen igual de uno de los gases ó vapores se combinan siempre volúmenes del otro gas ó vapor que están en relaciones muy sencillas.* (Ley de las proporciones múltiples aplicada á los gases).

(1) Para un estudio más amplio de esta cuestión véase la excelente obra titulada LIÇÕES DE CHIMICA INORGANICA de nuestro querido colega y consocio del Instituto Científico de Coimbra DR. D. FRANCISCO DE SOUSA GOMES, profesor de Química Mineral en la Facultad de Ciencias de la Universidad. Coimbra.—1895.

Así vemos, que en los tres compuestos de nitrógeno y oxígeno denominados protóxido, bióxido y peróxido, las relaciones son las siguientes:

COMPOSICIÓN

Nitrógeno Oxígeno

Protóxido de nitrógeno	2 vol.	1 vol. ó 1 :	$\frac{1}{2}$ ó como 2 : 1
Bióxido de nitrógeno	1 "	1 "	ó 1 : $2 \times \frac{1}{2}$ ó como 2 : 2
Peróxido de nitrógeno	1 "	2 "	ó 1 : $4 \times \frac{1}{2}$ ó como 2 : 4

Y también se observa que *el volumen resultante del gas compuesto es igual ó menor que el de los componentes, pero nunca mayor.*

Las relaciones ordinarias, ó más frecuentes, en que los gases reaccionan entre sí, son 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3 y 2 : 3; muy raras veces 1 : 6; 2 : 5; 2 : 7, y jamás relaciones más complejas.

La disminución de volumen que experimentan á veces los gases cuando se combinan se llama *contracción*, la cual se calcula

mediante la fórmula $\frac{V-v}{V}$ en la que V representa el volumen

de los gases componentes y v el del compuesto. Y se ha comprobado, que cuando no hay contracción los gases componentes entran á formar parte del compuesto en volúmenes iguales; que si la relación es de 1 : 2 el gas resultante se contrae generalmente $\frac{1}{3}$; si es de 1 : 3 la contracción es frecuentemente $\frac{1}{3}$; y, por último, que en algunos casos como en el del anhídrido arsenioso es de $\frac{3}{4}$.

Y finalmente: comparando las leyes volumétricas con las ponderales resulta, que las de LAVOISIER y GAY-LUSSAC son paralelas, estableciendo entrambas las relaciones existentes entre los volúmenes ó pesos de los cuerpos antes y después de la combinación, sólo que en la primera la relación entre el peso del compuesto y la suma de los pesos de los componentes *es siempre la misma*; y la ley de GAY-LUSSAC dice, que entre el volumen del compuesto y la suma de los volúmenes de los componentes puede existir *cualquiera relación sencilla.*

En la ley de GAY-LUSSAC se fijan las relaciones entre los volúmenes de los componentes, el del compuesto, y el de este y cada uno de los componentes, lo cual se establece exactamente lo mismo con relación á los pesos en la ley de PROUST.

La ley de DALTON se cumple lo mismo con los volúmenes que con los pesos.

Y para terminar: las relaciones ponderales determinadas por la análisis se verifican exactamente lo mismo entre los pesos de los volúmenes que se combinan.

1.º Leyes de las reacciones ilimitadas.

B.—Leyes relativas á la energía.

Como en las transformaciones químicas hay siempre cambios en la actividad intrínseca que poseen los cuerpos, se comprende que además del conocimiento de las leyes relativas á las masas ha de ser necesario el estudio de las que presiden á las variaciones de la energía. Pues ya hemos dicho (pág. 437, nota (1)) que toda ecuación química completa ha de comprender *las relaciones ponderales y energéticas*.

El estudio profundo de los fenómenos térmicos que acompañan á las transformaciones químicas ha dado por resultado el establecimiento en la ciencia de las leyes relativas á los cambios de energía en los sistemas de cuerpos reaccionantes, que se conocen con el nombre de **Principios de Termoquímica**, formulados por BERTHELOT, y que ya hemos dado á conocer en otro lugar de esta obra.

El primero, que se denomina de los TRABAJOS MOLECULARES, *establece una correlación íntima entre las variaciones térmicas de una reacción y los trabajos que se realizan durante la misma, cuya magnitud se puede determinar valorando el calor absorbido ó desprendido al efectuarse el cambio.*

Si 2 gramos de hidrógeno, por ejemplo, combinándose con 16 de oxígeno para formar una molécula-gramo de agua á presión constante, desprende 59 calorías, estas representan, según este principio, el trabajo químico realizado ó el equivalente del ca-

lor de combinación á *volumen constante* de dicho compuesto, mas el que se desprendería por la condensación mecánica de 3 volúmenes gaseosos en 2: esto es, *la suma de los trabajos físicos y químicos realizados durante la transformación.*

El segundo principio, que se llama DEL ESTADO INICIAL Y FINAL, se puede enunciar, diciendo *que la energía de un sistema de cuerpos sometido sólo á acciones internas permanece constante. Y también, que el efecto térmico de las reacciones internas de un sistema, depende sólo de su estado inicial y final, cualquiera que sea la naturaleza y la série de los estados intermediarios.*

Así el metal estaño, por ejemplo, al transformarse directamente en anhídrido estánnico, combinándose con el oxígeno, desprende la misma cantidad de calor por cada molécula-gramo de dicho cuerpo, que cuando formamos primero el protóxido y le transformamos después en el anhídrido.

Y el tercer principio ó sea el del TRABAJO MÁXIMO *sirve para prever en muchos casos la posibilidad y el sentido de un gran número de reacciones, relacionándolas con el máximum térmico.*

Sabiendo que el cloro, por ejemplo, desprende más calor que el bromo, y éste más que el yodo al combinarse con el hidrógeno y los metales, admitimos que el ácido iodhídrico y los ioduros deben descomponerse, según este principio, por el bromo y por el cloro; y el ácido bromhídrico y los bromuros sólo por el cloro. Y esto es en efecto lo que se verifica.

Un metal al actuar sobre el agua la descompondrá cuando su óxido desprende más calor al formarse que los elementos del agua cuando se unen.

Y mediante consideraciones análogas se podrá prever también cuáles son los óxidos reductibles por el hidrógeno, por el óxido de carbono y otros cuerpos reductores, etc, etc.

Estos principios han venido á sustituir á las leyes formuladas por BERTHOLLET (pág. 462 nota (1)) que durante un lapso de tiempo muy considerable han servido para la explicación de las reacciones químicas.

2.º — Leyes de las reacciones limitadas ó reversibles.

(Equilibrios químicos).

La ley que preside á las transformaciones limitadas, enunciada por MR. LE CHATELLIER, y conocida con el nombre de PRINCIPIO DE OPOSICIÓN DE LA REACCIÓN Á LA ACCIÓN, es el siguiente:

«En todo equilibrio químico la variación de uno cualquiera de sus factores externos ó internos determina un cambio en los cuerpos en presencia, de sentido tal, que produciéndose sólo conduciría á una variación de signo contrario del factor modificado.»

Esta ley á que se hallan sometidos los equilibrios químicos, resulta del estudio experimental hecho por MR. LE CHATELLIER de un número considerable de casos.

Considera como factores externos la temperatura, la presión y la fuerza electromotriz. Y como internos, el estado físico de los cuerpos y la condensación.

La condensación de un cuerpo es la cantidad de éste contenido en la unidad del volumen. Si fuere un gas, es proporcional á la fuerza elástica, y para un cuerpo disuelto á la concentración.

Un ejemplo aclarará el principio antes citado.

Cuando en un tubo de porcelana, comunicando por un extremo con un barómetro de sifón y por el otro con una bomba de mercurio, se calienta á 860º el espato de Islandia, después de haber hecho el vacío en dicho tubo, el carbonato de calcio se descompone en cal y gas carbónico hasta que la presión es igual á 85^{mm}, y entonces la descomposición cesa.

Si le sometemos después á la temperatura del vapor de zinc (1040º), una nueva cantidad de carbonato se descompone hasta que la presión es de 520^{mm}; y como la descomposición de dicho cuerpo absorbe calor, vemos que una elevación de temperatura produce una alteración en el sistema que tiende á hacerla descender.

Si, por el contrario, hiciésemos descender la temperatura, una porción del gas carbónico se combinaría con la cal, y como este cambio tiende á elevar la temperatura, puesto que la reacción es

exotérmica, *la variación* en el factor considerado vemos que es, en efecto, *de signo contrario*.

Si con la bomba neumática aspiramos gas carbónico del interior del tubo, cuando el sistema se halla en equilibrio á una de las temperaturas citadas, una cierta cantidad de carbonato se descompone hasta reproducir la tensión correspondiente primitiva, ó lo que es lo mismo, *cuando disminuye la condensación*, el cambio que se produce *tiende á aumentarla*; é inversamente, si *introducimos gas en el tubo*, una porción de la cal se combina con éste y *la condensación disminuye*. Vemos, pues, que se cumple en este caso, como en todos, lo que indica el principio de la acción y la reacción antes consignado.

XIV

Clasificaciones químicas.—Antes de exponer la nomenclatura química, con que terminaremos este libro, creemos necesario consignar las clasificaciones más importantes que se han hecho de los cuerpos simples y compuestos, minerales y orgánicos, porque toda nomenclatura implica una clasificación, así como toda clasificación supone una ciencia ya constituida.

La utilidad de las clasificaciones está reconocida por todos, considerándolas como poderosos auxiliares de nuestra limitada inteligencia; así que sólo consignaremos, que la mejor clasificación química es, como decía HOFFER, *la que satisface más al entendimiento, al mismo tiempo que auxilia la memoria y facilita el estudio de los cuerpos.*

Nada hay que muestre mejor el adelanto de una ciencia, que la clasificación de los objetos de estudio, puesto que sin su conocimiento profundo *no es posible formular analogías, ni constituir con ellos grupos naturales.*

Antes de la época de LAVOISIER no existía una verdadera clasificación, porque la Química tampoco era en realidad una ciencia.

El primer ensayo taxonómico fué hecho por GUYTON-MORVEAU en una *Memoria* leída por dicho sábio en la Academia de Ciencias de París el 2 de Mayo de 1787. A partir de esta fecha se han publicado un número considerable de clasificaciones; pero entre las más importantes *que se refieren á los cuerpos inorgá-*

nicos están la de DUMAS (metalóides), REGNAULT (metales), la fundada en la *valencia*, y las de MENDÉLÉEFF y de G. WENDT que abarcan ó comprenden todos los cuerpos simples.

Entre las referentes á los *orgánicos* tenemos como principales las de LIEBIG, GERHARDT, BERTHELOT, y las modernas *funcionales y dinámicas* (1).

Clasificaciones propuestas para el estudio de los cuerpos inorgánicos.—Hace setenta años que DUMAS clasificó los metalóides en cuatro familias tan naturales, que salvo el boro, los grupos establecidos entonces (1827) por este sábio, con verdadera intuición genial, son los mismos que actualmente figuran en nuestras clasificaciones.

En 1859 escribía lo siguiente:

La clasificación natural de los cuerpos no metálicos está fundada en los caracteres de los compuestos que ellos forman con el hidrógeno, en las relaciones en volúmen de los elementos que se combinan, y su modo de condensación.

Esta clasificación es la misma consignada en la pág. 66, salvo que el boro estaba incluido entre el carbono y el silicio, y no figuraban en ella, porque no se habían descubierto entonces, ni el helio, ni el argón.

Cuanto á las substancias metálicas decía el mismo sábio MR. DUMAS lo siguiente:

La clasificación de los metales, y en general la de los cuerpos que no se unen con el hidrógeno, debe estar fundada sobre los caracteres de los compuestos que forman con el cloro, y en cuanto sea posible sobre las relaciones en volúmen de los elementos componentes y su modo de condensación (2).

La clasificación de los metales hecha por THENARD, y modificada después por varios Químicos, se funda principalmente en el grado de afinidad que tienen con el oxígeno.

(1) Para el estudio de las antiguas clasificaciones recomendamos la obrita del DR. HOFFER titulada *Nomenclatura y clasificaciones químicas*.—Madrid —1853.— Imprenta de MANUEL A. GIL, estudios, 1.

(2) Ann. de Chim. et Phys. (3), t. LV, p. 199.

Clasificación de Tenard modificada.

SECCIONES.

- | | | |
|--|---|---|
| <p>1.^a Clase.—METALES COMUNES.—Se oxidan en el aire á temperaturas poco elevadas, y sus óxidos no se reducen por el calor.. . . .</p> | <p>1.^a--Descomponen el agua á la temperatura ordinaria. . . .</p> | <p>{ Litio, Sódio, Potásio
Rubídio, Césio, Calcio
Estróncio y Bario.</p> |
| | <p>2.^a--La descomponen á 100° próximamente.</p> | <p>{ Magnésio, Manganeso.</p> |
| | <p>3.^a- La descomponen al rojo obscuro, y también á los ácidos diluidos á la temperatura ordinaria..</p> | <p>{ Vanádio, Cromo, Hierro, Nickel, Cobalto, Zinc, Cádmio, Indio, Tálio y Urano.</p> |
| | <p>4.^a--La descomponen al rojo vivo y son solubles en los álcalis.</p> | <p>{ Titano, Molibdeno, Estaño, Antimónio, Tántalo, Tungsteno y Osmio.</p> |
| | <p>5.^a--La descomponen débilmente al rojo-blanco. . . .</p> | <p>{ Cobre, Plomo y Bismuto.</p> |
| <p>2.^a Clase. METALES INTERMEDIARIOS.—No se oxidan sensiblemente en el aire, ni aun á temperaturas elevadas, y sus óxidos no se reducen por el calor.</p> | <p>6.^a--No la descomponen.</p> | <p>{ Aluminio y Glucinio, Apéndice. = Itrio
Zircónio, Lantano, Cério, Neodímio, Praseodímio, Erbio y Tório.</p> |
| <p>3.^a Clase.—METALES PRECIOSOS.—Sus óxidos se descomponen fácilmente por el calor.</p> | <p>7.^a--Se oxidan á temperaturas poco elevadas, y á mayor temperatura sus óxidos se reducen.</p> | <p>{ Ruténio, Ródio, Paládio, Mercurio.</p> |
| | <p>8.^a--Inalterables á todas temperaturas..</p> | <p>{ Plata, Irídio, Platino no y Oro.</p> |

La clasificación de los elementos químicos (metalóides y metales) fundada en la valencia agrupa estos cuerpos constituyendo con los metalóides familias muy naturales, que se confunden con las establecidas por DUMAS; pero cuando se trata de los metales es tan grande la incertidumbre que reina acerca del puesto que debe asignarse á muchos de ellos, que en el estado actual de la ciencia hay que contentarse con atender sólo á su dinamicidad ó valencia más habitual, y á la estabilidad de los compuestos que originan, y aun así hay algunos que pueden figurar en dos y hasta en tres grupos á la vez.

Por esta causa la mayoría de los Químicos han establecido secciones, en las cuales se incluyen los metales que presentan el *máximum de analogía química*, y hasta han prescindido del carácter fundamental al establecer ciertos grupos.

Clasificación de los elementos químicos fundada en la valencia.

METALÓIDES

Grupos.

- 1.^a Familia.—MONOVALENTES. } I. Hidrógeno.
 2.^a Familia.—DIVERVALENTES. } II. Fluor, Cloro, Bromo y Iodo.
 3.^a Familia.—TRIVERVALENTES. } I. Nitrógeno, Fósforo, Arsénico (1).
 4.^a Familia.—TETRAVALENTES. } II. Boro.
 } Carbono y Silicio.

METALES

- 1.^a Familia.—MONOVALENTES. } I. Litio (2), Sódio, Potásio, Rubidio y Césio
 } II. Talio (3).
 } III. Plata (4).
 2.^a Familia.—DIVERVALENTES. } I. Calcio, Estroncio, y Bario
 } Apéndice.—Plomo (5).
 } II. Berilio, Magnésio, Zinc y Cádmiio.
 } III. Cobre y Mercurio.
 } IV. Manganeso, Hierro, Cromo, Cobalto y
 } Nikel, (átomo sencillo).
 3.^a Familia.—TRIVERVALENTES. } I. Bismuto, Antimonio.
 } II. Oro (6).
 4.^a Familia.—TETRAVALENTES. } Aluminio (7), Gálio (8) é Indio.
 } Apéndice.—Metales de las tierras raras.
 } II. Cromo, Manganeso, Hierro y Cobalto (9)
 } III. Estaño, Titano, Germánio, Zircónio y
 } Tório.
 } IV. Ruténio, Ródio, Paládio, Iridio y
 } Platino.
 5.^a Familia.—METALES DE VA- } I. Vanádio, Niobio, y Tántalo (10) (pen-
 } LENCIA SUPERIOR A 4. . . } tavalentes).
 } II. Molibdeno, Tungsteno, Osmio (11) y
 } Urano, (Hexavalentes y Octovalentes).

(1) Los elementos de este grupo son tri y quintavalentes.

(2) El litio es un metal intermediario, por sus propiedades químicas, entre los alcalinos y alcalino-térreos.

(3) El talio tiene grandes analogías con el plomo y funciona en algunos compuestos como trivalente, si bien son poco estables.

(4) La plata no siempre es monovalente y tienen sus compuestos grandes analogías con los mercuriosos y cuprosos.

(5) El plomo funciona como tetraavalante, si bien son compuestos poco numerosos y menos estables que los que entra como divalente.

(6) El oro no es siempre trivalente, si bien los compuestos en que figura como tal son los más estables.

(7) No se conoce combinación alguna de aluminio conteniendo un solo átomo tetraavalante: siempre entran dos (Al₂)^{vi}.

(8) El galio tiene compuestos estables en que es divalente.

(9) El manganeso, el hierro, el cromo y el cobalto, figuran en distintos grupos porque el átomo doble (M₂)^{vi} es hexavalente.

(10) Naquet coloca el vanádio, niobio y tántalo entre los metalóides pentavalentes, pero la mayor parte de los Químicos los estudian entre los metales.

(11) El ósmio es en realidad un metalóide octovalente, y no un metal. Esto no obstante, los Químicos le colocan entre los metales nobles.

Y por último: la clasificación del químico ruso D. MENDÉ-LÉEFF está fundada en la correlación entre los pesos atómicos de los elementos y sus propiedades físicas y químicas.

Desde hace más de medio siglo se ha hecho ya la observación que los elementos análogos tienen pesos atómicos muy próximos, y que en numerosos grupos de tres elementos llamados por DÜBEREINER (1824) *triadas*, la magnitud del peso atómico de uno de ellos es *próximamente* la media aritmética de los otros dos. Esto es lo que sucede, por ejemplo, en las triadas Cl, Br, I.—S. Se, Te.—P, As, Sb.—y en las Ca, Sr, Ba.—Mg, Zn, Cd, y otras muchas.

Siendo los pesos atómicos (P_a) de la primera *triada* los siguientes:

$$P_a \text{ del Cl} = 35'37. - \text{Br} = 79'75. - \text{I} = 126'56$$

$$\text{se tiene: } P_a \text{ del Br} = \frac{35'37 + 126'56}{2} = 80'97$$

Y efectuando las mismas operaciones aritméticas para los elementos *selénio*, *arsénico*, *estroncio* y *zinc* de las correspondientes *triadas*, se comprueban análogas relaciones.

Comparando entre sí los *pesos atómicos* de los cuerpos pertenecientes á una misma familia, J. B. DUMAS describió también entre ellos relaciones numéricas verdaderamente notables. Así, por ejemplo, los correspondientes á las familias del *oxígeno*, del *litio* y del *magnésio* hacen parte de la progresión aritmética $a + xd$. En efecto: haciendo $a = 16$ y $d = 16$ se tiene para la del oxígeno.

<u>Oxígeno</u>	<u>Azufre</u>	<u>Selenio</u>	<u>Teluro</u>
16	32	80	128
a	a+d	a+4d	a+7d

En la familia del litio siendo $a = 7$ y $d = 2 \times 8$, los metales *sódio* y *potásio* ofrecen con el primero relaciones muy simples.

<u>Litio</u>	<u>Sódio</u>	<u>Potásio</u>
7	23	39
a	a+d	a+2d

En la del *magnésio* haciendo $a=24$ y $d=16$ los cuerpos *cálcio*, *extróncio* y *báριο* no parecen ser más que grados de condensación material progresiva del primero.

<i>Magnésio</i>	<i>Cálcio</i>	<i>Estróncio</i>	<i>Báριο</i>
24	40	88	136
a	$a+d$	$a+4d$	$a+7d$

MAX PETTEMKOFFER había observado antes que DUMAS, que para estas tres familias las diferencias entre los equivalentes de los elementos análogos están representadas por 8 ó un múltiplo de 8 (1).

Para los grupos naturales del *Fluor* y del *Nitrógeno* establecidos desde largo tiempo, se encuentran relaciones no tan sencillas.

Ultimamente estudiando el asunto de una manera más general NÉWLANDS, LOTHAR MEYER, MENDÉLÉEFF, PREYER y G. WENDT, han encontrado no sólo relaciones, sino cierta dependencia inmediata entre las propiedades físicas, químicas y fisiológicas de los cuerpos simples y sus pesos ó volúmenes atómicos, sirviendo de base á diferentes sistemas de clasificación denominados naturales.

La comparación de estas relaciones numéricas ha conducido á suponer, que así como los radicales homólogos de la Química Orgánica parecen formados por la adición á un compuesto dado de $n\text{CH}_2$, los diferentes cuerpos simples pudieran resultar también por condensación de ciertos radicales primitivos de una misma especie de materia (*Hipótesis de PROUT*).

El químico inglés NEWLANDS observó en 1864, que disponiendo todos los elementos unos al lado de otros formando una serie según el orden creciente de sus pesos atómicos, y contando, á partir de uno cualquiera, seis después de él, el séptimo ofrecía grandes analogías con el que había servido de número inicial.

(1) AD. WURTZ.—*Theorie atomique*, pág. 111.—(Bibliothèque Scientifique Internationale), 4.^a edit. 1866.—París.

De modo que si representamos los cuerpos de cada período por las notas musicales de la escala diatónica, como por ejemplo, carbono=*do*, nitrógeno=*re*, oxígeno=*mi*, fluor=*fa*, sodio=*sol*, magnesio=*la*, aluminio=*si*, y silicio=*do*, la séptima nota es como vemos un *do*, es decir, LA OCTAVA (octavas de NEWLANDS); y, por tanto, volvemos al punto de partida, reproduciéndose nuevas gamas y análogos períodos hasta terminar la série. Decía, por consiguiente, que *las propiedades de los elementos están sometidas en su evolución á una cierta ley periódica* (PERIODIC LAW).

Cinco años después el Químico ruso DEMETRIO MENDÉLÉEFF, disponiendo también los elementos según el orden de sus pesos atómicos desde el *hidrógeno y el litio* hasta el *urano*, descubrió interesantes relaciones entre estos pesos y las propiedades de los cuerpos, formulando una ley general que dice: *las propiedades de los cuerpos simples, la constitución de sus combinaciones, y los caracteres de estas últimas, son funciones periódicas de los pesos atómicos* (1).

No sólo observó, como DUMAS, que las propiedades de los cuerpos simples de una familia varían regularmente como sus pesos atómicos, y que entre los pertenecientes á grupos naturales en apariencia muy alejados se puede encontrar también las mismas relaciones, mediante adición ó sustracción de un factor casi constante, sino que entre los cuerpos que ocupan una misma posición relativa en las diferentes familias se producen las analogías al pasar de una á otra, constituyendo así un cierto número de *períodos ó séries periódicas paralelas*, que MENDÉLÉEFF elevó á doce (como puede verse en la tabla siguiente), ocupando cada una de estas una línea horizontal dividida en siete columnas verticales por otros tantos *grupos ó familias*, que comprenden cada una dos *tribus*, una derecha y otra izquierda. Y á fin de que éstas no contuviesen más que elementos análogos. MENDÉLÉEFF constituyó una *octava familia*, que comprende las sustancias que tienen pesos atómicos muy próximos, grupo cuya existencia es necesaria para que el *zinc* venga á colocarse en el *segundo*, el *arsénico* en el *quinto*, y el *selénio* en el *sexto*.

(1) *Diario de la Sociedad química rusa*, t. 1, p. 66 - 1869.

Clasificación de los elementos en períodos, ó series periódicas, por D. Mendeléeff.

Formas superiores DE combinación.	Familia ó Grupo I.	Familia ó Grupo II.	Familia ó Grupo III.	Familia ó Grupo IV.	Familia ó Grupo V.	Familia ó Grupo VI.	Familia ó Grupo VII.	Familia ó Grupo VIII.
	TIPO	TIPO	TIPO	TIPO	TIPO	TIPO	TIPO	TIPO
	M_2O	M_2O_2	M_2O_3	$M_2O_4(RH_4)$	$M_2O_5(RH_3)$	$M_2O_6(RH_2)$	$M_2O_3(RH)$	$M_2O_3(R_2H)$
Períodos I. . .	1=H	»	»	»	»	»	»	»
» II. . .	Li=7	GI=9'4	Bo=11	C=12	N=14	O=16	Fl=19	»
» III. . .	22=Na	24=Mg	27=Al	28=Si	31=Ph	32=S	35=Cl	»
» IV. . .	K=39	Ca=40	Sc=44	Ti=48	Va=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56; Co=59; Ni=59, Cu=63,
» V. . .	63=Cu	65=Zn	68=Ga	72=Ge	75=As	78=Se	80=Br	»
» VI. . .	Rb=85	Sr=87	It=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	»	Ru=104; Rh=104; Pd=106; Ag=108.
» VII. . .	108=Ag	112=Cd	113=In	118=Sn	122=Sb	125=Te	127=I	»
» VIII. . .	Cs=133	Ba=137	Di=138	Ce=140	»	»	»	»
» IX. . .	»	»	»	»	»	»	»	»
» X. . .	»	»	Er=178	La=180	Ta=182	Tu=184	190	Os=195; Ir=197 Pt=198 Au=199
» XI. . .	199=Au	200=Hg	204=Tl	207=Pb	208=Bi	»	»	»
» XII. . .	»	»	»	Th=230	»	Ur=240	»	»

Construido así el cuadro de clasificación, se observa:

1.º—Que entre dos elementos consecutivos de una misma série la diferencia de los pesos atómicos está casi siempre comprendida entre límites muy próximos, lo cual obliga á dejar ciertos vacíos que han de ocupar nuevos elementos. En la cuarta série, por ejemplo, entre el calcio y el titanio cuyos pesos atómicos son respectivamente 40 y 48, debe encontrarse, decía MENDÉLÉEFF, un elemento desconocido, porque la diferencia es superior al doble de la mediana hallada entre los pesos atómicos de los cuerpos que están incluidos en ella.

2.º—Que la diferencia existente entre los pesos atómicos de los cuerpos de una misma série, y los que ocupan el mismo lugar en la siguiente, es casi constante é igual á 16 para las tres primeras, y comprendida entre 24 y 28 para las otras.

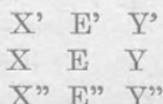
3.º—Que para formar los óxidos superícres de una misma série, el oxígeno aumenta regularmente por cantidades iguales cuando se va del principio al fin. Y que para formar las combinaciones hidrogenadas límites, el hidrógeno disminuye también regularmente.

4.º—Que, salvo las dos primeras, todas las séries pares ó las impares muestran más analogías cuando se comparan entre sí, que una de orden impar y otra par. Se observa además, que los *metalóides* pertenecen casi todos á las séries impares, y los *metales* á las pares.

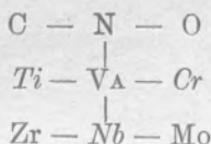
Y por último: que los cuerpos de la segunda série presentan de una parte propiedades especiales análogas á las que corresponden á las impares, y de otra una diferencia entre los pesos atómicos de sus elementos y los correspondientes á la cuarta, que está comprendida entre 32 y 36, en tanto que la diferencia media de las séries pares consecutivas es próximamente 46.—Este cambio en las relaciones de las *masas químicas*, entraña una perturbación correlativa en las propiedades que están bajo su dependencia, y MENDÉLÉEFF designa con el nombre de *elementos típicos* á los cuerpos de la segunda série unidos con el hidrógeno.

Este sábio considera el lugar de un elemento en el sistema de los *pequeños periodos*, como determinado por su peso atómico

y la forma superior de su óxido.—Si E es un elemento situado en una série entre otros dos X é Y, y si E' y E'' son los correspondientes en las séries del mismo orden (pares ó impares), que preceden y sigüen á la que pertenece E, la posición de este último elemento está representada por el esquema.



con la relación aproximada $E''-E=E-E'$ que es proximamente 46. La posición del *vanadio*, según lo que antecede, se determina del modo siguiente.



MENDÉLÉEFF llama elementos *atomanólogos* de este cuerpo al *nitrógeno*, *niobio*, *titano* y *romo*, que le rodean inmediatamente, y considera la magnitud del peso atómico de un elemento, como la mediana aritmética de los pesos atómicos de los *atomanólogos* correspondientes.

Así, por ejemplo, el del Va es $= \frac{14+93+50+52}{4} = 52.25$, que

es muy aproximado al número hallado experimentalmente.

Y no sólo la posición de un elemento se define como acabamos de ver, sino que también las propiedades de los cuerpos son un término medio de las que tienen sus *atomanólogos*, lo cual permite adivinar las que han de poseer *los elementos desconocidos* correspondientes á los vacíos que existen en las séries. Y esto es precisamente lo que se ha confirmado de una manera brillante con el descubrimiento del *gálio* por LECOQ DE BOISBAUDRAN, y los más recientes del *escándio* por NILSON y PETERSSON y el *germánio* por WINCKLER.

LOTHAR MEYER que ha contribuido extraordinariamente al desenvolvimiento de la teoría de MENDÉLÉEFF, ha construido una curva que

representa por modo admirable las variaciones periódicas de los volúmenes atómicos de los elementos, y de sus propiedades.

Sobre el eje de las abscisas, y á distancias de cero proporcionales á los pesos atómicos de los cuerpos simples, ha escrito sus símbolos, ocupando cada uno un punto determinado. En estos puntos ha elevado una serie de ordenadas que representan el volumen atómico de cada elemento (1), y uniendo después los extremos de estas líneas resulta trazada la curva. Desde luego se observa, por muy poco que se fije la atención, que el *volúmen absoluto* de los elementos al estado sólido es una *función periódica* de su peso atómico, y que el *volúmen atómico* disminuye y aumenta regularmente, á medida que el *peso de sus átomos crece*. Se ve con claridad que la posición de los elementos sobre la curva depende en gran parte de sus propiedades físicas y químicas. Los metales *ligeros* (Li, Na, K, Rb Cs) ocupan los *vértices*, y los *pesados* (Rh, Ru, Ur, etc.) la *base*. Y los que *poseen un volúmen igual* próximamente, son diferentes según que se encuentren sobre una *rama ascendente ó descendente*.

La *malleabilidad* no se encuentra más que en los elementos que se hallan en un *mínimum* ó un *máximum* de la curva, ó en los puntos que siguen inmediatamente.

Todos los elementos *gaseosos ó fácilmente fusibles* se encuentran en las *ramas ascendentes* ó en los puntos *máximos*, y los *difícilmente fusibles é infusibles*, sobre las *ramas descendentes* ó en los puntos *mínimos*. La *fusibilidad* presenta períodos que se corresponden con los del *volúmen atómico* y la *malleabilidad*. El tránsito de un grupo de cuerpos fácilmente fusibles á otros difícilmente fusibles, está marcado por una substancia que *ni es difícil ni fácil de fundir*. Se observa también —comparando los elementos pertenecientes á una misma familia, y los puntos á que corresponden en la curva de los volúmenes— que la *fusibilidad disminuye*, y el punto de fusión se eleva generalmente, al mismo tiempo *que aumenta el peso atómico* (2).

La *volatilidad* está en relación íntima con la *fusibilidad*: sólo los elementos *fácilmente fusibles*, que se encuentran sobre las *ramas ascendentes* de la curva de los volúmenes, son *volátiles*. Y son *dúctiles* los cuerpos simples cuyo volúmen atómico es un *máximum* ó un *mínimum*.

La *ductilidad*, la *fusibilidad* y la *volatilidad* de los elementos están en íntima relación con la constitución interior de sus moléculas, y en particular con su *forma cristalina* y su *dilatabilidad* por el calor. De donde estas dos propiedades son también *funciones periódicas* del peso atómico. Se ha observado, que los *metales malleables* situados en los puntos *máximos* ó *mínimos* de la curva de los volúmenes, ó próximos á estos puntos,

(1) El *volúmen atómico* de un cuerpo es el cociente que resulta de dividir su *peso atómico* por la *densidad* del mismo cuerpo ($V_a = \frac{P_a}{D}$).

(2) Se exceptúan los metales *alcalinos*, *alcalino-térreos* y algunos de los *pesados* como el Hg, Cd y Zn.

cristalizan regularmente. Y por el contrario, los cuerpos volátiles más ó menos quebradizos, que se encuentran en las ramas descendentes, no cristalizan en el sistema regular, sino en otros diferentes.

Los elementos volátiles situados sobre las ramas descendentes de la curva tienen, casi todos, entre 0° y 100°, un coeficiente de dilatación más grande que los elementos poco volátiles situados en un *mínimum*.

La refracción de la luz se halla influenciada de un modo análogo por la magnitud del peso atómico. El calor específico se presenta como una función del peso atómico, si bien no es periódica, puesto que según la ley de DULONG y PETIT resulta inversamente proporcional á este peso. Empero es necesario, cuando el peso atómico de un elemento es débil, que su volumen atómico llegue á cierta magnitud para que la ley de los calores específicos le sea aplicable entre ciertos intervalos termométricos.

Todos los elementos que á una temperatura media no obedecen más que aproximadamente á la ley de DULONG y PETIT tienen, no sólo pesos atómicos débiles, sino también volúmenes atómicos pequeños. Todos estos elementos se encuentran en las primeras secciones de la curva y en la proximidad de un *mínimum*.

La conductibilidad para el calor y la electricidad está íntimamente relacionada con la ductilidad y la maleabilidad de los elementos, y como ellas es una función periódica de los pesos atómicos.

Las medidas efectuadas por KOHLRAUSCH, GERLAND y HANKEL sobre la electrización por contacto, demuestran que la tensión eléctrica varía también regularmente.

Si se comparan entre sí los cuerpos situados sobre diversas porciones de la curva, se ve que los contrastes químicos son menos claros en las porciones poco elevadas.

Y por último: se ha comprobado que los elementos correspondientes á una misma *série horizontal* tienen idénticas propiedades magnéticas.

De las anteriores observaciones infiere LOTHAR MEYER, que el valor numérico de los pesos atómicos es la variable que sirve para determinar la naturaleza esencial de los cuerpos, y las propiedades que de ella dependen.

En estos últimos años W. PREYER ha dado á conocer numerosas relaciones entre los pesos atómicos de los principales elementos orgánicos, que prueban la existencia entre estos de analogías más íntimas y numerosas que entre todas las demás substancias.

Empleando los números más exactos entre los que representan los pesos atómicos de los elementos, ha encontrado que cuadruplicando el que corresponde al carbono se llega exactamente al mismo resultado que triplicando el del oxígeno y duplicando el del magnesio; y que quintuplicando el del oxígeno se obtiene

un número exactamente igual al doble del peso atómico del *cálcio*.

$$4 \text{ C} = 3 \text{ O} = 2 \text{ Mg} = 47'88$$

$$5 \text{ O} = 2 \text{ Ca} = 79'80$$

Ha observado además en los catorce elementos orgánicos (1), cuyos pesos atómicos están comprendidos entre 1 y 56, que cada uno de éstos es sensiblemente el peso medio aritmético de otros dos.

Y por último: ha determinado un número considerable de otras relaciones muy notables y sencillas, que le inducen á creer que estos elementos no sólo proceden unos de otros, sino que han debido ser los primeros que se han originado en el mundo. Así, dice, aparece por lo menos comprobado en la notable clasificación de WENDT, en la cual figuran en primer término los cuatro elementos primitivos *hidrógeno, oxígeno, carbono y nitrógeno*, y después todos los restantes, al frente de cada familia, en el lugar correspondiente á su importancia bioquímica y biofísica (2).

Los catorce elementos orgánicos de *primer orden* se hallan distribuidos en la clasificación citada como en el sistema natural de MENDELÉEFF por parejas formadas de los que tienen entre sí mayores analogías y se encuentran juntos frecuentemente en los seres vivos.

El papel fundamental de los cuatro elementos (H, C, O, N) está bien indicado por su situación en la primera serie. Estas son, según PREYER, las substancias más antiguas á que ha debido dar origen la *materia primitiva*, á lo menos en el sistema planetario de nuestro Sol.

A estos cuerpos siguen los elementos de la segunda serie *azufre y fósforo* (S, P), y vienen después los simples *silicio, magnésio, cálcio y fluor* (Si, Mg, Ca, F), que deben su importancia en los tejidos vivos mucho más, probablemente, á sus propiedades *físicas* (moleculares) para la

(1) Dice Preyer que los elementos orgánicos indispensables para la vida de los seres superiores sobre la superficie de la tierra no puede exceder de *catorce*, porque el alimento completo de estos, LA LECHE, no revela mayor número á las operaciones analíticas más delicadas. Estos elementos de *primer orden*, indispensables al protoplasma de los organismos, son los siguientes: 1.^o H.—2.^o F y Cl.—3.^o Na y K.—4.^o Mg y Ca.—5.^o Fe.—6.^o C y Si.—7.^o N y P.—8.^o O y S.

(2) Comunicación de W. PREYER á la Sociedad Química Alemana de Berlín (DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT) sesión de 23 de Marzo de 1891.

construcción de las células, que á sus relaciones *químicas* (atómicas) con los otros elementos.

A su lado están los dos principales metales alcalinos *sódio* y *potásio* (Na, K), con más el *cloro* (Cl), que siempre están juntos, actuando en los seres vivientes de una manera tan pronto *física* como *química*.

Y por último: el *hierro* se encuentra en una rama secundaria, conservando una posición central aislada, que corresponde á la propiedad enigmática de sus numerosas combinaciones *bioquímicas*.

En lo que concierne á los elementos orgánicos de *segundo orden* (Bo, Li, Al, Mn, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, I, Cs), que no se encuentran más en la naturaleza que en algunas especies vegetales y animales, todos se hallan incluidos en las cuatro primeras familias.

En resumen: la clasificación biogenética de GUSTAVO WENDT á que se refiere el Químico y Fisiólogo W. PREYER, está fundada en la hipótesis de que los elementos proceden unos de otros por adición y condensación sucesivas, y que, por tanto, los de mayor peso atómico proceden de los más ligeros.

Cita en su apoyo una serie de nuevos hechos y observaciones físico-astronómicas y cosmológicas de grande importancia, resultando en último término, que los elementos se hallan agrupados de una manera bastante natural.

Al examinar esta clasificación, vemos que los cuerpos simples están colocados según el orden de sus pesos atómicos crecientes, *constituyendo SEIS SERIES de SIETE MIEMBROS repartidos en SIETE FAMILIAS, dando origen cada una de ellas á TRES RAMAS compuestas de SIETE INDIVIDUOS.*

La série fundamental está constituida por el HIDRÓGENO, LÍTIO, GLUCÍNIO, BORO, CARBONO, NITRÓGENO y OXÍGENO.

Las familias son: 1.^a—*Hidrógeno, Fluor, Cloro Bromo y Iodo*: 2.^a—*Lítio, Sodio, Potasio, Rubidio y Cesio*: 3.^a—*Glucinio, Magnesio, Calcio, Estroncio y Bario*, etc.

Las ramificaciones correspondientes á cada familia son de tres distintos órdenes.

Las primeras ramas de todas las familias, á partir de la última, son: 7.^a—*Azufre, Selénio y Teluro*: 6.^a—*Fósforo, Arsénico, Antimonio y Bismuto*, etc.—Como se ve, estos grupos son muy naturales.

Las segundas y terceras ramas comprenden elementos más distantes entre sí.

Afirma GUSTAVO WENDT que el número de los cuerpos simples que faltan por descubrir son á lo menos NUEVE; que no pasarán probablemente de DIEZ Y SEIS; y que, con toda seguridad, no excederán de VEINTE Y TRES. De modo, que el número máximo de elementos, según este sistema, es de NOVENTA Y UNO.

Los cuerpos simples que faltan para completar el sistema están representados en el cuadro por un punto negro (●), y los orgánicos se hallan situados en el centro de un círculo (O) (1).

Para el estudio de los cuerpos compuestos se reúnen todos los que producen los elementos químicos (metaloides y metales) correspondientes á un mismo grupo, al combinarse con los restantes, como por ejemplo las combinaciones de los metaloides nitrogenóideos con los del primer grupo (primitivos y halógenos) que se indican á continuación.

(1) Una interesante clasificación de los cuerpos inorgánicos propuesta por el profesor de Química Mineral de la Facultad de Ciencias de Madrid, doctor don JOSÉ MUÑOZ DEL CASTILLO, véase su PROGRAMA DE QUÍMICA INORGÁNICA.—Madrid.—1897.

» . . .	P_2H_4	. . .	As_2H_4	. . .	» . . .	»
NH_3	. . .	» . . .	» . . .	» . . .	» . . .	»
NH_2	. . .	PH_3	. . .	AsH_3	. . .	» . . .
NH	. . .	PH_2	. . .	AsH_2	. . .	» . . .
» . . .	PF_3	. . .	AsF_3	. . .	SbF_3	. . .
» . . .	PF_5	. . .	AsF_5	. . .	» . . .	»
NCl_3	. . .	PCl_3	. . .	$AsCl_3$. . .	$SbCl_3$
» . . .	PCl_5	. . .	» . . .	» . . .	$SbCl_5$. . .
NBr_3	. . .	PBr_3	. . .	$AsBr_3$. . .	$SbBr_3$
NHI_2	. . .	PI_3	. . .	AsI_3	. . .	SbI_3

Agrupando los compuestos de la manera indicada, no sólo se hacen resaltar sus analogías, facilitando mucho el aprendizaje de los compuestos existentes, sino que también sabemos los términos que faltan para completar cada serie, pudiendo preverse sus fórmulas y hasta sus propiedades.

Nosotros adoptaremos para el estudio de los elementos químicos en la parte descriptiva (1), la clasificación consignada en la pág. 66, fundada en analogías exclusivamente químicas; y para los compuestos las agrupaciones antes indicadas, constituidas por las combinaciones originadas por los elementos de cada grupo al unirse con todos los estudiados antes.

Clasificaciones propuestas para el estudio de las sustancias orgánicas.—Las clasificaciones que se han ideado para hacer el estudio químico de los compuestos del carbono, están fundadas, ó en sus propiedades físicas, ó en el número y naturaleza de sus elementos, en las proporciones de los mismos, ó, en fin, en su constitución molecular y función química.

Las clasificaciones basadas en las propiedades físicas, y las que tienen como fundamento las proporciones de los elementos, fueron las primeras establecidas, y no tienen importancia más

(1) Los Metaloides y sus principales compuestos por E. PIÑERÚA.

que desde el punto de vista histórico: ni las propiedades físicas, ni la naturaleza y proporción de los elementos, son datos suficientes para deducir las propiedades químicas fundamentales, y servir de base en la actualidad á una clasificación.

Antigua clasificación de J. Liebig.—La propuesta por el eminente Químico J. LIEBIG, que se apoya en *la teoría de los radicales compuestos*, es importante porque representa la primera tentativa de fusión de las dos ramas de la Química; (1) pero es tan poco práctica, que él mismo la abandonó en el segundo tomo de su *TRATADO DE QUÍMICA ORGÁNICA* después de haberla adoptado en el primero.

(1) Los dos sábios, DUMAS y LIEBIG, de común acuerdo, decían: «la única diferencia existente entre la Química Mineral y la Orgánica, es, que en la primera los radicales son simples, y en la segunda compuestos.»

«Los radicales orgánicos, combinándose entre sí, ó con los elementos propiamente dichos, y mediante las leyes más sencillas de la Química Mineral, dan origen á las combinaciones orgánicas en un todo análogas á las inorgánicas.»

Y admitiendo, por ejemplo, la existencia del radical C_4H_5 (etilo) establecido por BERZELIUS, explicaban la constitución de todos los derivados del alcohol, comparándolos con las sales amónicas y potásicas, como se expresa en el siguiente cuadro:

Compuestos orgánicos.**Compuestos minerales.**

C_4H_5	NH_4	K
Etilo	Amonio	Potasio
C_4H_5O	NH_4O	KO
Óxido de etilo (éter)	Óxido de amonio	Óxido potásico
C_4H_5O, OH	NH_4O, OH	KO, OH
Hidrato de óxido de etilo (alcohol)	Hidrato de óxido de amonio	Hidrato de óxido potásico
C_4H_5Cl	NH_4Cl	KCl
Cloruro etílico	Cloruro amónico	Cloruro potásico
C_4H_5S	NH_4S	KS
Sulfuro de etilo (Eter sulfurado)	Sulfuro amónico	Sulfuro potásico
C_4H_5S, SH	NH_4S, SH	KS, SH
Sulfhidrato etílico (Mercaptan)	Sulfhidrato amónico	Sulfhidrato potásico
$C_4H_5O, C_4H_5O_3$	$NH_4O, C_4H_5O_3$	KO, $C_4H_5O_3$
Acetato etílico (Eter acético)	Acetato amónico	Acetato potásico

Clasificación de Mr. Ch. Gerhardt.—Este sabio, partiendo de los tipos químicos, clasificaba las sustancias orgánicas, incluyendo en el tipo agua más ó menos condensado, las bases propiamente dichas, los alcoholes y éteres simples, los aldehídos, ácidos y éteres compuestos.

En el **tipo ácido clorhídrico**, los cloruros de bases (clorhidrato de anilina) los cloruros de alcoholes (cloruro de etilo, propilo, butilo, etc.), los cloruros de aldehídos (cloruro de aldehído), cloruros de ácidos (cloruro de benzoilo, etc.)

En el **tipo amoniaco**, los nitruros de bases (amiduro de potasio, sódio, etc.), los nitruros de alcoholes (etilamina, dietilamina, etcétera), los nitruros de ácidos (benzamida, succinamida, etc.), las sales de amidas (benzamidato de mercurio, etc.) y las alcalamidas (oxanilida).

Y por último: **en el hidrógeno**, los metales de alcoholes ó hidruros de alcoholes primarios (gas de los pantanos, benceno, etcétera), y secundarios (etilo, amilo, etc.), metales de aldehídos (gas oleificante) metales de ácidos primarios (hidruro de benzoilo, ácido cianhídrico), y secundarios ó metalóides orgánicos (benzoilo, cianógeno, etc.).

Comparando las fórmulas anteriores, admitidas entonces, se observa que en efecto son análogas las minerales y orgánicas.

Antigua clasificación de Liebig.

1.º—Radicales orgánicos. .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Electronegativos. . . .} \\ \text{(Metalóides)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{Cianógeno, Formilo, Ace-} \\ \text{tilo, Benzoilo, etc.} \end{array} \right\}$
2.º—Compuestos binarios. .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{De 1.º orden. . . .} \\ \text{De 2.º orden. . . .} \\ \text{De 3.º orden. . . .} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{Ácidos.} \\ \text{Óxidos.} \\ \text{Cuerpos neutros.} \end{array} \right\}$
		$\left. \begin{array}{l} \text{Sales anfídeas.} \\ \text{Éteres compuestos, etc.} \end{array} \right\}$
		$\left. \begin{array}{l} \text{Sales anfídeas dobles, etc.} \end{array} \right\}$

Y estudiando las reacciones de las sustancias agrupadas alrededor de cada tipo, constituyó *series* que designó con el nombre de *homólogas* y *heterólogas*.

Las primeras, formadas por cuerpos que se diferencian entre sí por $[\text{CH}_2]_n$, y que tienen propiedades análogas, producen por la acción de un mismo reactivo una serie de compuestos que tienen entre sí la misma relación que sus generadores.

Y las segundas están constituidas por la reunión de cuerpos que derivan unos de otros por la influencia de diversos reactivos.

En el cuadro siguiente ponemos un ejemplo de estas series: las verticales son *homólogas* y las horizontales *heterólogas*.

<u>Hidrocarburos.</u>	<u>Alcoholes.</u>	<u>Aldehídos.</u>	<u>Ácidos.</u>
CH_4 . . .	CH_4O . . .	CH_2O . . .	CH_2O_2
Metano	Metanol	Metanal	Ac. metanóico
C_2H_6 . . .	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Etano	Etanol	Etanal	Ac. etanóico
C_3H_8 . . .	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
Propano	Propanol	Propanal	Ac. propanóico
C_4H_{10} . . .	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Butano	Butanol	Butanal	Ac. butanóico
C_5H_{12} . . .	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
Pentano	Pentanol	Pentanal	Ac. pentanóico
etc.	etc.	etc.	etc.

Las fórmulas consignadas son las correspondientes á los compuestos normales.

Un término cualquiera de estas series puede ser el eje alrededor del cual se agrupan un número considerable de compuestos que resultan por las metamorfosis del mismo.

Además admitió otras series denominadas *isólogas*, constituidas por cuerpos que tienen el mismo número de átomos de carbono, si son hidrocarburos, ó de carbono y oxígeno, si son oxihidrocarbonados, diferenciándose sólo por los del hidrógeno.

Así por ejemplo, en las series de hidrocarburos $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$, $\text{C}_n \text{H}_{2n}$, $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ y $\text{C}_n \text{H}_{2n-4}$, los cuerpos C_5H_{12} , C_5H_{10} , C_5H_8 y C_5H_6 , que no se diferencian más que por los átomos de hidrógeno, son *isólogos*.

Esta clasificación es la más científica é importante de todas las citadas. Ordenando los compuestos orgánicos en series, se han podido descubrir analogías entre cuerpos al parecer muy desemejantes, y se ha facilitado extraordinariamente el aprendizaje de esta ciencia.

Clasificación de Berthelot.—El eminente Químico francés MR. BERTHELOT, ha clasificado las sustancias orgánicas por sus funciones, en los siguientes grupos:

1.º—**Carburos de hidrógeno:** son cuerpos resultantes de la unión del carbono é digrógeno, tales como el gas de los pantanos, acetileno, benceno, etc.

2.º—**Alcoholes:** son compuestos oxihidrocarbonados, como el alcohol ordinario, el glicol, la glicerina, la manita, etc., obtenidos por la reacción indirecta de los elementos del agua sobre los carburos de hidrógeno.

3.º—**Aldehídos:** son compuestos también de carbono, hidrógeno y oxígeno resultantes de una primera oxidación de los alcoholes. Entre estos cuerpos estan el aldehído ordinario, el bencílico ó esencia de almendras amargas, la esencia de canela, el alcanfor, etc.

4.º—**Ácidos:** son sustancias oxihidrocarbonadas producidas por una oxidación más profunda de los alcoholes, con fijación de oxígeno y eliminación simultánea de hidrógeno. Tales son, por ejemplo, los ácidos fórmico, butírico, esteárico, láctico, málico, tartárico, etc.

5.º—**Éteres:** son combinaciones que resultan de la unión de los alcoholes con los ácidos, con los aldehidos, ó con los alcoholes mismos. Entre estos cuerpos estan la esperma de ballena, los cuerpos grasos neutros, etc.

6.º—**Álcalis:** son compuestos nitrogenados formados por la unión del amoniaco con los alcoholes y los aldehidos, como por ejemplo, la etilamina.

Y en este mismo grupo incluye los alcalóides naturales de la quina, del opio, etc.

7.º—**Amidas:** son sustancias resultantes de la combinación del amoniaco con los ácidos, como por ejemplo, la acetamida, urea, glicolamina, leucina, etc.

La albúmina y compuestos análogos los incluye igualmente en este grupo.

8.º—**Radicales metálicos compuestos:** son sustancias artificiales obtenidas introduciendo los metales en la molécula de los principios orgánicos, como por ejemplo, el zinc-etilo etc, (1).

Esta sencilla clasificación funcionales en la actualidad insuficiente: un número considerable de cuerpos no se hallan comprendidos en ella.

Clasificación de Wurtz.—El sábio Químico MR. AD. WURTZ clasificó los compuestos orgánicos colocándolos según su composición y el orden de su complejidad molecular, empezando por los más sencillos y terminando por los más complicados, teniendo en cuenta las relaciones de parentesco deducidas *del modo como se derivan y de las funciones que desempeñan*. Este es el principio más seguro, escribe WURTZ, para hacer una buena clasificación de las sustancias orgánicas.

Con arreglo á dicho principio dividió los compuestos del carbono, según su valencia, haciendo grandes grupos que dividía en *series heterólogas*, partiendo de los hidrocarburos saturados de donde derivan los radicales.

A semejanza de lo que se hace en la Química Mineral, reunió en un mismo grupo todos los compuestos orgánicos formados por el mismo radical, y éstos los estudiaba empezando por los más sencillos.

El primero es el cianógeno, y examina en seguida sus combinaciones con los demás cuerpos. Al cianógeno sigue el metilo y sus compuestos, después el etilo y los suyos, etc.

Terminado el estudio de todos los radicales con dos átomos de carbono, pasa á los que tienen tres, luego á los que están formados de cuatro, y así sucesivamente.

Esta clasificación da excelentes resultados para el estudio profundo de los cuerpos, pero tiene el inconveniente que reuniéndolos sólo por su origen (clasificación genética), y no por sus analogías químicas (clasificación funcional), cuesta más trabajo llegar al conocimiento de todos ellos, por no poderse establecer generalidades, con lo que se facilita extraordinariamente el estudio.

(1) *Traite élémentaire de Chimie Organique* par MM. BERTHELOT ET E. JUNG-FLEISCH, t. I, 2.^a édition, pág 41.—1881.—Paris.

Clasificación de A. Naquet.—Este químico, discípulo y ayudante de WURTZ, ha dado á conocer una clasificación teórica fundada en la tetradinamicidad del carbono.

Puede resumirse del modo siguiente:

Alrededor de cada radical orgánico se coloca un grupo, sirviendo aquél de eje.

Los diversos grupos reunidos alrededor de un mismo hidrocarburo fundamental forman una *serie heteróloga*.

Las diversas series heterólogas derivadas de hidrocarburos fundamentales isómeros, constituyen una *série eikóloga* (del griego *eikos* semejante).

Las diversas series eikólogas cuyos términos son homólogos forman una *serie homóloga*.

Y por último: la reunión de todas las series homólogas, forman una *gran serie isóloga*, que comprende casi todos los cuerpos de la Química Orgánica.

Admitía además los dos grandes grupos ya establecidos de antiguo, que son: *los cuerpos grasos ó alifáticos y los aromáticos*.

Y á pesar de reconocer la utilidad de reunir en un todo los compuestos orgánicos, tomando como fundamento la *homología é isología*, describe aparte los compuestos *alifáticos y los aromáticos* estableciendo dos series paralelas para facilitar su estudio (1).

Nosotros para hacer el estudio de los compuestos del carbono adoptaremos una clasificación funcional (2).

La Química llamada orgánica forma un todo que es muy difícil de clasificar en grupos con una línea clara de separación.

Durante mucho tiempo se ha dividido en dos grandes series: la grasa y la aromática.

La primera comprendía los cuerpos relacionados de algún modo con las grasas, y se denominaban *compuestos alifáticos*.

La segunda abarcaba la serie bencénica, á la cual se había dado el nombre de *aromática ó colorante*, porque en ella se halla-

(1) A. NAQUET y M. HANRIOT.—Principes de Chimie.—Quatrième edition, t. II, página 47. = 1860.—París.

(2) Los compuestos del carbono por E. PIÑERÚA. (En preparación).

ban muchos cuerpos olorosos naturales, tales como el aldehído cinámico (esencia de canela); el salicilato de metilo (esencia de *Gaultheria procumbens*); la vanillina (principio oloroso de la vainilla), etc., y otros muchos cuerpos aplicables á las artes como substancias tintóreas.

Esta es la clasificación que se ha utilizado durante muchos años para el estudio de los compuestos del carbono.

Actualmente no puede aceptarse porque es insuficiente y errónea. Hay cuerpos como el *citral*, que son muy olorosos y debieran por lo tanto estudiarse en la série aromática, en tanto que por su fórmula de constitución deben estar comprendidos en la série grasa, y además hay un gran número de substancias como el *pirrol*, el *thiopheno*, el *furfurano*, etc., que no pueden ser comprendidos, ni en una clase, ni en otra.

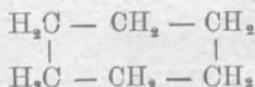
En la actualidad se divide la Química Orgánica en dos grandes capítulos, comprendiendo uno *los cuerpos con cadena carbonada abierta*, y el otro *las substancias con cadena carbonada cerrada*.

El primer capítulo puede designarse con el nombre de *série acíclica*, comprendiendo la antigua série grasa. El segundo puede llamarse *série cíclica*, y abarca no sólo los cuerpos de la antigua série aromática, derivados del benzeno, sino también todos los compuestos con cadena cerrada. Cuando se considera una cadena normal formada por seis átomos de carbono, como por ejemplo, la siguiente:



se tiene un cuerpo con cadena abierta.

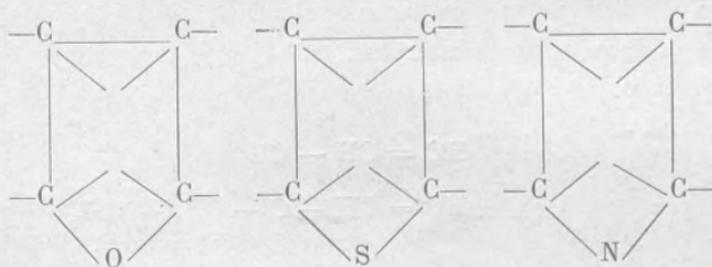
Si quitamos simultáneamente de cada uno de los metilos terminales un átomo de hidrógeno, los de carbono de los extremos podrán saturar su valencia libre entre si, y se tendrá de este modo una cadena cerrada.



Por la simple razón de haberse cerrado la cadena, presenta propiedades muy diferentes.

En primer lugar no dará origen á un alcohol primario, puesto que ya no encierra grupos metílicos; y como la simetría de la molécula se ha cambiado, tampoco dará más que un derivado de sustitución, porque cada uno de sus seis átomos de carbono es equivalente á los demás.

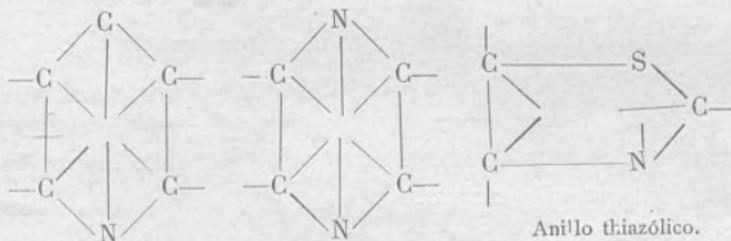
En otros cuerpos el anillo no está formado sólo por átomos de carbono, sino que entran otros elementos, como puede observarse en los esquemas siguientes:



Anillo furfuránico

Anillo tiofénico.

Anillo pirrólico.



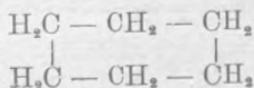
Anillo pirídico.

Anillo azínico.

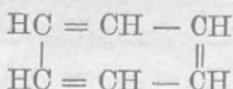
Anillo thiazólico.

Se ve, pues, que tenemos cadenas con átomos de la misma naturaleza ó *isocíclicas*, y con átomos de diferente naturaleza ó *heterocíclicas*.

Ahora podemos suponer eliminados del anillo del primer ejemplo citado



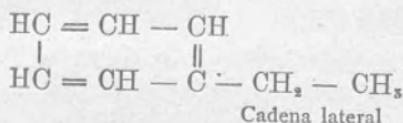
seis átomos de hidrógeno, y obtendremos el compuesto siguiente:



El cuerpo así formado es también de cadena cerrada, y posee una serie de reacciones que ya expondremos al tratar de la *serie cíclica*.

Las dobles uniones ó enlaces entre los átomos de carbono han aumentado su estabilidad, y dan nacimiento á funciones especiales. A este núcleo puede unirse una serie de restos de hidrocarburos acíclicos, y estos restos soldados á los núcleos ó anillos se llaman cadenas laterales.

Ejemplo:



Las cadenas laterales poseen en realidad las propiedades de las cadenas abiertas, y las funciones á que dan origen son idénticas á las de la serie acíclica; pero en tanto que la función del núcleo no desaparece estos cuerpos se estudian en la serie cíclica.

En suma: nosotros estudiaremos primeramente los *compuestos acíclicos* y después los *cíclicos*.

En la serie acíclica describiremos en primer lugar los cuerpos con función simple, partiendo de los carburos como función de soporte (véase pág. 72). Estudiaremos después los derivados por sustituciones simples, é inmediatamente los obtenidos por sustituciones complejas.

Continuaremos con las funciones azoadas ó nitrogenadas simples, y después las funciones resultantes de la asociación del oxígeno y el nitrógeno en una molécula.

Abordaremos enseguida las funciones derivadas, las simples que encierran otros elementos que los que acabamos de mencionar, y luego las complejas.

En la série cíclica estudiaremos los núcleos exclusivamente carbonados, las funciones especiales debidas al núcleo, y después en el mismo orden que hemos indicado para la série acíclica cada uno de los agrupamientos funcionales existentes en las cadenas laterales, y los cuerpos resultantes de la asociación de funciones del núcleo con las de la série acíclica.

Haremos un capítulo aparte de las cadenas cerradas resultantes de la fijación de hidrógeno sobre los núcleos carbonados, y designados con el nombre de *hidruros aromáticos*.

Examinaremos enseguida los núcleos conteniendo en la cadena cerrada un átomo de oxígeno, azufre ó nitrógeno, y terminaremos con el estudio de los alcalóides.

XV.

Nomenclatura química en general.—La nomenclatura es el conjunto sistemático de palabras que sirven para designar abreviadamente las especies químicas, tanto simples como compuestas.

Las denominaciones racionales empleadas en la actualidad datan sólo del último cuarto del siglo pasado.

Los nombres técnicos empleados antes en Química eran arbitrarios é impropios de un lenguaje científico. El cloruro mercurioso tenía entre otros el de *maná de los metales* y *panacea mercurial*; el óxido de zinc el de *lana filosófica* y *nihil album*; el sulfato de sódio se llamaba *sal admirable*; el nitrato de plata era conocido con la denominación de *pedra infernal*.

Y como detalle curioso cita AD. WURTZ los siguientes nombres que recibía el sulfato de potásio: *panacea duplicata*, *panacea holsática*, *sal duplicatum*, *arcanum duplicatum*, *arcanum holsteiniense*, *tartarus vitriolatus*, *nitrum vitriolatum*, *sal polychrestum Glaseri*, etc. (1).

Esta tecnología era, como se ve, más apropiada para impedir que para facilitar los progresos de la ciencia química, y comprendiéndolo así BERGMANN y BLACK hicieron un llamamiento á todos los Químicos de su tiempo, invitándoles á sustituir estos nombres extravagantes del *arte Spagírico*, por otros más racionales y científicos: no perdoneis, decían, ninguna denominación impropia, porque los sábios entenderán siempre la ciencia y los profanos la comprenderán más pronto.

GUITON MORVEAU, traductor de las obras de BERGMANN, fué el primero que respondió al llamamiento, y publicó en 1782 una **Memoria** titulada:

(1) Dic. de WURTZ.—Art.º Nomenclatura.

Sobre las denominaciones químicas, la necesidad de perfeccionar su sistema, y las reglas para conseguirlo, la que se publicó en el Diario de Física del abate ROZIER del año 1782, pág. 370.

Este proyecto fué discutido y modificado por una comisión de los Químicos franceses más ilustres de la época, constituida por el mismo GUITON, FOURCROY, BERTHOLLET y LAVOISIER. Después de ocho meses de conferencias diarias, este último Químico comunicó á la Academia de Ciencias de París, en la sesión del 18 de Agosto de 1787, los principios de la reforma, desenvueltos en una segunda MEMORIA leída el 2 de Mayo siguiente.

A esta nomenclatura, que tanto ha contribuído á los progresos de la ciencia, la combatieron al principio con gran energía los partidarios del flogisto (1). pero después fué aceptada por todos los Químicos de Europa, sin que hasta el presente haya experimentado, en lo que respecta á los compuestos inorgánicos, ninguna modificación profunda y general, á pesar de que las ideas teóricas acerca de la composición de los cuerpos ha cambiado por completo, existiendo un número considerable de cuerpos á los que no puede aplicárseles denominación alguna fundada en las reglas entonces establecidas.

La necesidad de una reforma en el lenguaje científico, la reconocen todos los Químicos contemporáneos, y es de esperar que en breve plazo se realice, como se ha hecho ya, en parte á lo menos, en la Química Orgánica.

La idea dominante de los fundadores de la nomenclatura fué establecer reglas para nombrar los cuerpos compuestos, teniendo en cuenta *su composición cualitativa y cuantitativa, y su función química.*

La hipótesis científica acerca de la constitución de los cuerpos que les sirvió de fundamento, fué el dualismo electroquímico entonces reinante (véase pág. 389), así que los nombres de los cuerpos compuestos estan formados por dos palabras, una que expresa generalmente la función (ácido, óxido etc.), y otra los elementos de que constan y su cantidad.

(1) La teoría de flogisto, iniciada en 1700 por el alemán BECHER, servía en un principio para explicar la combustión, atribuyendo el calor al desprendimiento de una tierra inflamable volátil que se hallaba en todos los cuerpos de combustibles.

JORGE ERNESTO STAHL, su discípulo, dió nueva forma á la idea de su maestro en 1735, creando el *flogisto*. Según esta teoría, cuando un cuerpo se quemaba ú oxidaba perdía flogisto, y cuando el carbono ó una substancia reductora se apoderaba del oxígeno, dicha substancia devolvía al cuerpo quemado el flogisto que había perdido al oxidarse, y que todos los cuerpos contenían normalmente,

En muchos casos el nombre *genérico* está también formado con el del cuerpo de carácter electronegativo, y el *específico* con el del electropositivo, siendo los dos sustantivos, poniendo el segundo en genitivo.

Nomenclatura de los elementos químicos.—Cuanto á los cuerpos simples, ó mejor elementos químicos, los reformadores no creyeron necesario modificar los nombres antiguos, y sólo los cuatros elementos llamados entonces *aire vital*, *aire inflamable*, *aire flogisticado* y *carbón*, perdieron sus antiguas denominaciones por las de *oxígeno*, *hidrógeno*, *ázo* y *carbono*.

Las razones consignadas por GUITON MORVEAU para justificar el cambio de los antiguos nombres, nos muestran que se tuvo en cuenta alguna de sus propiedades características. Así, por ejemplo, decía del hidrógeno: el nombre de *aire inflamable* que tiene este cuerpo, le debe á la propiedad que posee de arder al contacto de una llama; pero esta propiedad no le pertenece exclusivamente, al paso que es el único cuerpo que produce agua combinándose con el oxígeno. Y he aquí el carácter en que hemos fundado la expresión *hidrógeno* con que le designamos, que significa *yo engendro agua*.

Los restantes elementos conservaron sus denominaciones, entre las cuales las había muy antiguas, como las del oro (*aurum*), plata (*argentum*), hierro (*ferrum*), cobre (*cuprum*), plomo (*plumbum*, etc. Algunas eran más modernas, como las del cobalto, bismuto y zinc; y otras muy recientes, como las del platino, níquel, molibdeno y tungsteno, cuyos nombres aun se conservan en la actualidad.

La regla adoptada para reformar los correspondientes á los cuatro elementos citados antes, se ha seguido después al designar el *bromo* cuya palabra significa olor fétido, aludiendo al del cuerpo; con el *iodo*, cuyo nombre expresa el color violado de sus vapores; con el *césio*, palabra derivada de *caesius*, azul, y con el *rubidio*, de *rubidus*, rojo, denominaciones que hacen referencia al color de las rayas características de sus espectros.

Pero en otros casos no se han tenido en cuenta sus propiedades, y los nombres indican, ya el lugar donde se hizo el descu-

brimiento, como *gálio* y *germánio*, ya el cuerpo de donde se ha extraído como *cério*, *ítrio*, etc., y otras veces, como en el caso del *selénio* y *teluro* sus nombres derivan de otros que significan respectivamente *luna* y *tierra*.

Vemos, pues, que no se ha seguido una regla fija para designar los cuerpos simples, y esta arbitrariedad que ha prevalecido hasta el presente, si bien no presenta graves inconvenientes, sería de desear que desapareciera, de modo que en todos los casos estén las denominaciones relacionadas de alguna manera con la naturaleza propia de los objetos de estudio, si el lenguaje ha de ser verdaderamente científico.

Y dicho lo que antecede, vamos á exponer ahora las reglas que han servido para donominar *los cuerpos compuestos inorgánicos ó minerales*, incluyendo las reformas parciales más importantes que ha experimentado la primitiva nomenclatura de los cuatro Químicos franceses anteriormente nombrados.

Nomenclatura de los cuerpos inorgánicos binarios.—Aceptada la división de los elementos químicos en metalóides y metales, al estudiar ahora la nomenclatura de los cuerpos compuestos, comenzando por los *binarios*, que son los más sencillos, conviene distinguir los siguientes casos:

- 1.º—Compuestos resultantes de la unión de un metalóide con un metal.
- 2.º—Compuestos originados por dos metalóides.
- 3.º—Compuestos constituidos por dos metales.

* * *

- 1.º—Compuestos resultantes de la unión de un metalóide y un metal.

El primer grupo de compuestos formados por un metalóide y un metal, se subdivide en otros dos subgrupos.

A).—Combinaciones no oxigenadas.

B).—Combinaciones oxigenadas.

A).—Combinaciones binarias no oxigenadas constituidas por un metalóide y un metal.—Estos compuestos se designan terminando en *uro* el nombre del metalóide, y poniendo en genitivo el del metal.

Así el compuesto resultante de la unión del cloro con el zinc se denomina *cloruro de zinc*; el del bromo ó iodo con el potasio, *bromuro* y *ioduro de potasio*; el de azufre y selénio con el plomo, *sulfuro* y *seleniuro de plomo*.

Y por último: el nitrógeno, fósforo, arsénico, boro, carbono y silicio, combinándose por ejemplo con el hierro, forman el *nitruro*, *fosfuro*, *arseniuro*, *boruro*, *carburo* y *siliciuro de hierro*.

Cuando los cuerpos se pueden combinar en varias proporciones originando distintos compuestos, se nombran estos anteponiendo al nombre del metalóide terminado en *uro*, los numerales *proto*, *deuto*, *trito*, ó también los *mono*, *bi*, *tri*, etc.

Así el cobre que forma con el cloro dos cloruros, conteniendo uno la mitad de cloro ($\text{ClCu} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{Cu}_2$) que el otro (Cl_2Cu), con relación á un mismo peso de metal (Cu), se denominan respectivamente *protocloruro* y *deutocloruro*, y también *monocloruro* y *bicloruro* de cobre.

El iodo y el mercurio que forman los dos ioduros $\text{IHg} = \frac{1}{2}\text{I}_2\text{Hg}_2$ y I_2Hg , se nombran *protoioduro* y *deutoioduro de mercurio* respectivamente.

El azufre y el potasio que originan una serie de compuestos cuyas fórmulas son SK_2 , S_2K_2 , S_3K_2 , S_4K_2 y S_5K_2 , que para una misma cantidad de metal (K_2) potasio, contienen doble, triple, cuádruple y quíntuple cantidad de azufre que la de uno de ellos (SK_2), llamado *monosulfuro*, se denominan *bi*, *tri*, *cuadri* y *quinti-sulfuros de potasio*.

También se emplea la partícula *sub* antepuesta al nombre del metalóide, para aquellos compuestos en los que la cantidad de este cuerpo ó principio electronegativo es inferior á la que corresponde al que va acompañado del numeral *proto* ó *mono*. Así, por ejemplo, siendo el compuesto ClAg el *protocloruro* de plata, que tiene por cada átomo del metal otro de cloro, el Ag_4Cl_3 que para cuatro de plata posee sólo tres de cloro, será el *subcloruro* puesto que les corresponde menor cantidad del principio electronegativo.

Existen también fluoruros, cloruros, bromuros y ioduros, en los que la relación entre las cantidades del metal y el fluor, cloro bromo ó iodo es como 1 : 3; y sulfuros, seleniuros y telururos, en los que dicha relación es 2 : 3 ó 1 : 1 $\frac{1}{2}$, y en este caso se antepone á la palabra terminada en uro la partícula *sexqui*.

Así, por ejemplo, á los compuestos $\text{FeCl}_3 = \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ y Co_2S_3 se les denomina *sexquicloruro de hierro* y *sexquisulfuro de cobalto* respectivamente.

Y por último: se emplea la partícula *per* para designar, cuando hay varios compuestos, el que posee la mayor cantidad de principio electronegativo.

Así el *sexquicloruro de hierro* antes citado, se denomina también *percloruro*, porque no hay compuesto de cloro y hierro que tenga más cantidad que él del metalóide, ó elemento electronegativo.

En la actualidad existen gran número de fluoruros, cloruros, bromuros, ioduros, sulfuros, seleniuros, etcétera, que podemos considerarlos formados de la unión de una ó más moléculas de los antedichos compuestos, como por ejemplo el $\text{Bi}_2\text{Cl}_8 = 2\text{BiCl}_3 + \text{BiCl}_2$ y el $\text{Co}_3\text{S}_4 = \text{CoS} + \text{Co}_2\text{S}_3$, que se denominan en general *intermediarios*, y carecen de nombres particulares en esta nomenclatura, y en la reformada por BERZELIUS (1).

Este sabio, atendiendo al carácter eléctrico, dividía los compuestos binarios en electronegativos ó ácidos, electropositivos ó básicos, y neutros.

1.º—A los *compuestos binarios electronegativos ó ácidos formados por un metalóide y un metal metaloídico*, que es el caso que estudiamos, capaces de combinarse, según BERZELIUS, con los *electropositivos ó básicos* para formar combinaciones más complejas, los designaba terminando el nombre del metalóide en *ido*, y el del

(1) La nomenclatura reformada por BERZELIUS se conoce con el nombre de alemana, por haberla aceptado, casi exclusivamente en un principio, los Químicos de esta nación.

metal metaloídico en *oso* ó *ico*, según la cantidad del metalóide. Así, por ejemplo, los compuestos Cl_2Pt y Cl_4Pt los denominaba *clóridos platinoso* y *platinico* respectivamente.

Estos compuestos pueden combinarse con los cloruros potásico, sódico, amónico, etc., de carácter *electropositivo*, formando los cloroplatinitos y cloroplatinatos; y en el mismo caso están el bromuro y ioduro platinicos, que originan bromo y iodoplatinatos; el tricloruro de oro (cloroauratos), el tetracloruro de iridio (cloroiridatos); el tetrafluoruro y tetracloruro estánnicos (fluoesstannatos y cloroestannatos), los pentafluoruros de tántalo y niobio (fluotantalatos y fluoniobatos); el trisulfuro de oro y bisulfuro de estaño (sulfocauratos y sulfoestannatos); etc., etc.

A los compuestos binarios que pueden desempeñar así el papel de ácidos, BERZELIUS los denominó fluóridos, clóridos, brómidos, iódidos, sulfhidos, selénidos y telúridos, como acabamos de decir, pero actualmente se llaman *cloranhidrídos*, *bromanhidrídos*, *iodanhidrídos*, *sulfanhidrídos*, etc.; y se admite que son capaces de unirse directa ó indirectamente con los hidrácidos correspondientes á su radical metaloídico para constituir compuestos hidrogenados ácidos cuyo hidrógeno puede ser sustituido por los metales, originándose los compuestos antedichos. Así los cloruros Cl_3Au y Cl_4Pt pueden considerarse como los cloroanhidrídos de los ácidos cloroáurico ($\text{AuCl}_4\text{H}=\text{AuCl}_3, \text{ClH}$) y cloroplatínico ($\text{PtCl}_6\text{H}_2=\text{Cl}_4\text{Pt}, 2\text{ClH}$), cuyo hidrógeno puede sustituirse por los metales para formar los *cloroauratos* y *cloroplatinatos*. Algunos de estos ácidos no existen en realidad, ó son hipotéticos, pero se admiten para explicar la derivación de los compuestos salinos correspondientes. Los *sulfoestannatos* por ejemplo, podemos considerarlos derivados del ácido sulfoestánnico hipotético ($\text{SnS}_2\text{H}_2=\text{SnS}_2, \text{SH}_2$), por sustitución del hidrógeno por los metales.

2.º—A los *compuestos binarios electropositivos ó básicos*, y á los *neutros formados por un metalóide y un metal*, BERZELIUS los designaba terminando en *uro*, como en la nomenclatura francesa, el nombre del metalóide, y en *ico* el del metal ó radical compuesto electropositivo, como por ejemplo las combinaciones que forma

el cloro con el potásio y el amonio, que se denominan *cloruros potásico y amónico* respectivamente. Y en el caso de existir más de un compuesto, estando formados por los mismos elementos, se termina el nombre del metal en *ico* ó en *oso*, para expresar, como hemos dicho anteriormente, la mayor ó menor cantidad del metalóide.

Y empleaba también las partículas *sub*, *hipo* y *per* ó *sobre* antepuestas al nombre genérico, y los numerales *mono*, *bi*, *tri*, *cuadri*, *quinti*, etc., aplicándolos ya al nombre específico, cuando es el elemento electropositivo el que varía, ó al genérico en el caso contrario, teniendo la misma significación que antes hemos consignado.

Actualmente las terminaciones *ico* y *oso*, correspondientes al máximo y al mínimo de cuerpo electronegativo, están relacionadas con la existencia en la molécula de los compuestos, de ciertos radicales metálicos, como por ejemplo el *cupricum* (Cu)^{II} y el *cuprosum* (Cu)^I, el *mercuricum* (Hg)^{II} y el *mercuriosum* (Hg)^I, el *mangánicum* (Mn)^{VI} y el *manganosum* (Mn)^{IV}, el *ferricum* (Fe)^{III} y el *ferrosium* (Fe)^{II}, el *cobalticum* (Co)^{III} y el *cobaltosum* (Co)^{II} etcétera de cuya valencia se infiere la cantidad del cuerpo electronegativo correspondiente á cada uno de ellos, y además la composición de los cuerpos *sub* y *per*.

B).—**Combinaciones binarias oxigenadas constituidas por un metal y el oxígeno.**—Estos compuestos constituidos por el oxígeno y un metal reciben el nombre genérico de *anhidróxidos*, y más generalmente el de *óxidos*, característico de la función, siendo el específico variable, según que adoptemos ó no la reforma propuesta por BERZELIUS.

En la nomenclatura francesa el nombre específico se forma poniendo en genitivo el del metal.

Así, por ejemplo, los compuestos formados por el oxígeno uniéndose con el potásio (K₂O), el sódio (Na₂O), el calcio (CaO), el bario (BaO) y el magnésio (MgO), reciben los nombres de *óxidos de potásio, de sódio, de calcio, de bario y de magnesio* respectivamente.

Y en el caso de unirse el oxígeno con el metal en varias proporciones, originando diferentes óxidos, se emplean para distinguir-

los numerales griegos ó latinos mencionados al tratar de los cloruros, anteponiéndolos al nombre genérico.

Así á los óxidos BaO y BaO_2 formados por el bario y el oxígeno, se les denominó primero *protóxido* y *deutóxido*, cuyas palabras significan *primer grado* y *segundo grado de oxidación del metal*; y después se cambiaron estos nombres por los de *monóxido* y *bióxido*, expresando así que en el primero entra una vez el peso elemental del oxígeno, y en el segundo dos veces el mismo peso.

Y al último, por ser el más oxigenado de los dos óxidos que forma el bario, se le denominó también *peróxido*. En general se da este nombre, cualquiera que sea la naturaleza y la serie de los óxidos formados, á aquel que tiene la mayor cantidad de oxígeno.

Cuando la relación entre las cantidades del metal y las del metalóide (O) son como 2 : 3 ó como 1 : $1\frac{1}{2}$, se denominan *sexquíóxidos*.—Así los compuestos Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , etc., en los que existe la relación antes indicada, se llaman respectivamente *sexquíóxidos de aluminio, de galio, de indio, de cromo, de manganeso y de hierro*, etc.

Al principio, el óxido que tenía menos oxígeno de todos los originados por un metal ó radical compuesto positivo, recibía el nombre como ya hemos dicho, de *protóxido* (*primer óxido*), y á los que seguían *deutóxido*, *tritóxido*, etc.; pero como estos nombres no daban á conocer la composición de los óxidos, sino en el caso de saber la de los *protóxidos*, el sabio Químico REGNAULT concretó el significado de este nombre, diciendo que no son los compuestos menos oxigenados, sino los que tienen por fórmula MO: esto es, los formados por una vez el número proporcional ó equivalente de cada uno de los elementos componentes (*monóxidos*).

En la actualidad la composición de los óxidos, incluso los intermediarios, puede inferirse de la valencia variable de los metales ó de los radicales compuestos positivos que forman parte de su molécula.

Hecha esta modificación por REGNAULT, como se observó que algunos óxidos tienen menos oxígeno que el monóxido, á estos se acordó denominarlos *subóxidos* ú *oxidulos*.

Por lo tanto, según esta nomenclatura los cuerpos CuO , HgO , PbO , son monóxidos ó simplemente óxidos, y los Cu_2O , Hg_2O , Pb_2O , son los subóxidos.

Los Ag_4O , Ag_2O y Ag_2O_2 , se denominan respectivamente *subóxido*, *monóxido* y *peróxido de plata*.

Y por último: los RuO , Ru_2O_3 y RuO_2 , *monóxido*, *sexquióxido* y *bióxido ó peróxido de ruténio*.

Vemos, pues, que en esta nomenclatura no tienen nombre, á pesar de las modificaciones de REGNAULT, muchos óxidos como el Cu_4O (cuadrantóxido) y los Fe_8O_9 (óxido de batiduras), Fe_3O_4 (óxido magnético) el Pb_3O_4 (mínio), el Sn_6O_4 , etc., llamados actualmente *intermediarios*.

En la reforma propuesta por BERZELIUS se dividieron los óxidos en cinco clases.

1.^a—Óxidos básicos (*actualmente anhídros*).—A estos compuestos, que uniéndose con los ácidos originan sales sin eliminación de oxígeno ni de metal, propuso darles el nombre genérico *óxido*, y el específico formado por el del metal terminado en *ico* si hay uno sólo, ó en *ico* y en *oso* si hubiese dos, para expresar la mayor ó menor cantidad de oxígeno combinado con el mismo metal.

Así los óxidos FeO y Fe_2O_3 se denominan, según esta nomenclatura, *óxido ferroso* al primero, que es el menos oxigenado, y *óxido férrico* el segundo, que es el que tiene más oxígeno.

Si hubiera más de dos se puede anteponer al nombre del metal las partículas *hipo* y *per*, como diremos al tratar de la nomenclatura de los oxácidos.

2.^a—Óxidos ácidos.—A estos óxidos considerados ahora casi todos como *anhídros metálicos*, y que tienen la propiedad de unirse con *las bases disueltas* funcionando como verdaderos ácidos, les asignó denominaciones análogas á las de estos compuestos.

Como ejemplos podemos citar el ácido crómico anhídrico (CrO_3), llamado actualmente anhídrido crómico, y el permangánico (Mn_2O_7); el ósmico (OsO_4) el vanádico (V_2O_5), etc.

3.^a—Óxidos indiferentes.—La nomenclatura de estos compuestos, que tienen la propiedad de unirse con las bases haciendo el pa-

pel de ácidos, y con los ácidos el de bases, es la misma que la de los *básicos*.

Como ejemplo podemos citar los óxidos aluminico (Al_2O_3), el crómico (Cr_2O_3) y el férrico (Fe_2O_3), que con las bases forman *aluminatos, crómicos y ferritos*, y con los ácidos *sales de cromo, de aluminio y de hierro*.

4.^a—*Óxidos salinos*.—Estos compuestos denominados actualmente *óxidos intermediarios*, constituídos por la unión de dos óxidos del mismo metal, se nombran ya con la palabra genérica *óxido*, y la específica formada con los nombres de los dos que constituyen el compuesto, empezando por el más electropositivo, ó bien aplicándoles las denominaciones de las sales en *ito* ó *ato* de que hablaremos más adelante, considerando el más electronegativo de los dos óxidos como un ácido.

Así el óxido intermediario ó *salino* Cr_3O_4 se le denomina *óxido cromoso-crómico*, y también *chromito de cromo*; al Fe_3O_4 *óxido ferroso-férrico* y *ferrito de hierro*; y al Mn_3O_4 *óxido manganoso-mangánico* y *manganito de manganeso*.

Pero hay también muchos óxidos intermediarios que carecen en la actualidad de nombre científico particular, como por ejemplo el Fe_3O_9 .

5.^a—*Óxidos singulares*.—Estos compuestos son ordinariamente poco estables, y, según BERZELIUS, les falta ó sobra oxígeno para ser básicos. Sometidos á la acción de los ácidos, unos desprenden oxígeno y otros dejan en libertad el exceso de metal, operando fuera del contacto del aire. Para designarlos propuso anteponer á la palabra *óxido* la partícula *sub* para los que les falta oxígeno, y *per* ó *sobre* para los que tienen exceso.

Así, por ejemplo, al compuesto Pb_2O , que le falta oxígeno para ser básico, se le denomina *subóxido plúmbico*; y al MnO_2 que le sobra, *sobreóxido mangánico*.

Es conveniente advertir, que la partícula *sub* tiene en esta nomenclatura distinta significación que en la anterior, puesto que sirve para expresar que al óxido le falta oxígeno para ser básico, y en la francesa indica que tiene menos que el protóxido.

2°—Compuestos originados por dos metalóides.

Estas combinaciones binarias constituidas por dos metalóides podemos clasificarlas en tres grupos.

- A).—Compuestos no hidrogenados, ni oxigenados.
- B).—Compuestos hidrogenados, pero no oxigenados.
- C).—Compuestos oxigenados.

*
**

A).—Compuestos binarios metaloideos no hidrogenados, ni oxigenados.—La nomenclatura de estos compuestos formados por dos metalóides, ninguno de los cuales es el *hidrógeno*, ni el *oxígeno*, es la misma que hemos consignado al tratar de las combinaciones binarias no oxigenadas, constituidas por un metal y un metalóide.

Así, á los compuestos que forman, por ejemplo, los halógenos cloro, bromo y iodo, al unirse unos con otros, se les denomina *pentacloruro de bromo* (Cl_5Br), *protocloruro*, *triclорuro* y *tetracloruro de iodo* (ClI , Cl_3I y Cl_4I), *protobromuro de iodo* (BrI), etc.

Y las mismas reglas de nomenclatura se adoptan para nombrar los compuestos de los halógenos con los anfígenos (salvo el oxígeno para los del azúfre, selénio y telurio, entre sí; para los formados por los anteriores grupos con los nitrogeneoideos, etcétera (1).

BERZELIUS daba al metalóide más electronegativo la terminación en *ido* (nombre genérico), y al otro la en *ico* ú *oso* (nombre específico) empleando también las partículas *hípo* y *per*, antepuestas al nombre específico, para indicar las cantidades variables del metalóide menos electronegativo que entra en los compuestos.

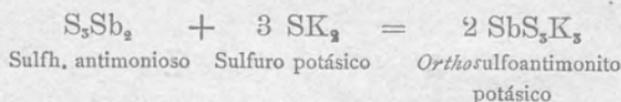
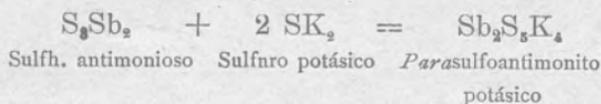
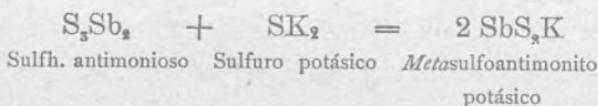
(1) Algunos compuestos de los incluidos en este grupo, como por ejemplo, el Cl_2N , Br_2N y I_2NH se les ha denominado *cloramida*, *bromamida* y *ioduro de imidogeno* respectivamente, por considerarlos derivados del *amoníaco* (NH_3), mediante la sustitución total ó parcial de su hidrógeno por el cloro, bromo ó iodo.

Así las combinaciones S_2As_2 , S_3As_2 , y S_5As_2 formadas por el azufre y el arsénico, las denominaba *súlfido hipoarsenioso*, *súlfido arsenioso* y *súlfido arsénico*, en vez de los nombres *bisulfuro*, *trisulfuro* y *quintisulfuro de arsénico*, empleados en la nomenclatura francesa.

Y á los compuestos S_2Sb_2 y S_3Sb_2 *súlfidos antimonioso* y *antimónico*, en vez de *trisulfuro* y *pentasulfuro de antimonio*, etcétera.

Estos compuestos son análogos, por algunas de sus propiedades químicas, á los clóridos, brómidos, iódidos, súlfidos, etc., de los metales metaloídicos, pudiendo combinarse con los cloruros, bromuros, ioduros, sulfuros, seleniuros, etc., positivos (metálicos), dando origen á cuerpos más complejos, como por ejemplo los *hiposulfoarsenitos*, *sulfoarsenitos* y *sulfoarseniatos* formados por los sulfuros de arsénico citados, uniéndose con los sulfuros alcalinos.

Y en algunos casos, como en el de los sulfuros de antimonio, se originan los compuestos denominados *meta*, *ortho* y *para*, según que se combinan con una, dos ó tres moléculas de sulfuro positivo, tal como se indica á continuación:



En la actualidad á esta clase de compuestos se les considera derivados de ciertos ácidos hipotéticos ó reales, tales por ejemplo, como el *ácido sulfoarsenioso* ($AsS_3H_5 = \frac{1}{2}(S_5As_2 + 3SH_2)$) y *sulfoarsénico* ($AsS_4H = \frac{1}{2}(S_5As_2 + 3SH_2)$), de los cuales derivan los

sulfoarsenitos y *sulfoarseniatos*, por sustitución de su hidrógeno por los metales. Y esta es la razón porque se denominan también actualmente los sulfhidos hipoarsenioso, arsenioso y arsénico, y sus análogos, *anhídridos hiposulfoarsenioso, sulfoarsenioso y sulfoarsénico*.

B).—Compuestos binarios formados por el hidrógeno y un metalóide cualquiera, excepto el oxígeno.—Estos compuestos tienen nombres muy variados.

Los metalóides fluor, cloro, bromo y yodo (halógenos), y el azufre, selénio y telurio (anfígenos), dan origen, combinándose con el hidrógeno, á ciertos compuestos binarios, que son *los ácidos inorgánicos más sencillos*.

Se nombran con la palabra genérica *ácido*, y con la específica formada con el nombre del cuerpo halógeno ó anfígeno que entra en el compuesto, terminándole en *hídrico*.

Así la combinación del fluor con el hidrógeno se denomina *ácido fluorhídrico*, y las demás reciben los nombres de *ácidos clorhídrico, bromhídrico, iodhídrico, sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico*.

LA VOISIER creía que el ácido clorhídrico tenía oxígeno, pero analizado después; se vió que sólo contenía cloro é hidrógeno, esto no obstante, se incurrió en el error de creer que el hidrógeno desempeñaba el mismo papel que el oxígeno en los oxácidos, y se propuso designarle con la palabra genérica *ácido*, y la específica constituida por el nombre del cuerpo halógeno terminado en *ico* y precedido de la partícula *hidro*, para indicar que el hidrógeno era el cuerpo *acidificante*.

Y se llamó *ácido hidoclórico* al compuesto de cloro é hidrógeno, aplicándose después la misma regla á los demás que se denominaron *ácidos hidrobromico, hidroiodico, hidrosulfúrico, hidroselénico é hidrotelúrico*.

Atendiendo otros Químicos á que los ácidos sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico son gaseosos y debilmente ácidos, los han denominado con la palabra genérica *hidrógeno*, y la específica constituida por el nombre del cuerpo anfígeno terminado en

ado, y han dicho *hidrógeno sulfurado* (1), *hidrógeno seleniad* y *telurado*.

Según la nomenclatura de BERZELIUS debe aplicárseles la regla establecida para el grupo de cuerpos binarios no oxigenados de caracter ácido. Así que se nombran también *clórico hidrico* el compuesto de cloro é hidrógeno, y *fluórico hidrico*, *brómico hidrico*, *iódico hidrico*, *sulfídico hidrico*, *selénico hidrico* y *telúrico hidrico* los restantes.

Los nombres actualmente empleados son los primeros que hemos consignado.

El compuesto de nitrógeno é hidrógeno cuya fórmula es NH_3 no tiene nombre en la nomenclatura francesa, pero en la de BERZELIUS sí: se denomina *nitruro trihidrico*.—Esto no obstante, los nombres más usados son el de *amoniaco*, que se le daba antiguamente, y el de *amina* que es el más moderno.

Los compuestos de fósforo, arsénico y antimónio con el hidrógeno, se designan en la nomenclatura francesa con el nombre genérico constituido por la palabra *hidrógeno*, y el específico formado por el del otro cuerpo terminado en *ado*, y se denominan por tanto, *hidrógeno fosforado* el PH_3 ; *hidrógeno arseniado*, y también *arsenical*, AsH_3 ; é *hidrógeno antimoniado* el SbH_3 .—BERZELIUS los denominó *fosfuro trihidrico*, *arseniuro trihidrico* y *antimoniuro trihidrico* respectivamente. En la actualidad se llaman *fosfamina*, *arsenamina* y *estibamina*, cuyos nombres recuerdan su analogía con la *amina* (NH_3).

Cuando hay cantidades variables de hidrógeno, y, por tanto, formación de varios compuestos de los mismos elementos, se anteponen al nombre específico los numerales *mono*, *bi* ó *tri*, etc., cuya significación ya conocemos.

Así á los compuestos PH_2 y P_2H_4 , por ejemplo, los denominamos *fosfuro bihidrico* y *monohidrico*; y también atendiendo á

(1) El compuesto de azufre é hidrógeno S_2H_2 , análogo al O_2H_2 peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), se denomina *hidrógeno persulfurado* ó *persulfuro de hidrógeno*.

su estado físico se llaman *fosfuro de hidrógeno líquido* el primero, y *fosfuro de hidrógeno sólido* el segundo.

Los compuestos NH , $(\text{NH})_2$, NH_2 y $(\text{NH}_2)_2$ reciben nombres particulares que hemos consignado al estudiar los radicales (véase pág. 360).

Los NH_3 , PH_3 , As_3H_3 , etc., reciben los nombres de *amónio*, *fosfónio* y *arsónio*.

El boro forma con el hidrógeno, según JONES y TAYLOR, un compuesto BH_3 que se denomina *boruro trihídrico*, y también *boramina*.

Y por último: el silicio uniéndose con el hidrógeno origina un compuesto SiH_4 , que se llama *hidrógeno siliciado* (nomenclatura francesa), *siliciuro tetrahídrico* (nomenclatura alemana) y moderadamente *silicometano*, para recordar su analogía con el compuesto hidrocarburado denominado *metano* CH_4 .

C.—Compuestos binarios formados por un metalóide y el oxígeno.—Los metalóides al combinarse con el oxígeno originan dos clases de compuestos: unos que se denominan *óxidos metaloidéos*, cuya nomenclatura es análoga á la de los metálicos, y otros que se conocen con el nombre de *anhídridos*.

Entre los primeros tenemos el sexquióxido de azufre (S_2O_3); el óxido de telurio (TeO), parecido, cuando se comprime, al grafito; el subóxido de fósforo (P_2O); el protóxido y deutóxido de nitrógeno ú óxidos nitroso y nítrico (N_2O y NO); el óxido de carbono (CO), etc.

Los compuestos binarios oxigenados formados por la unión de los metalóides con el oxígeno, y que *tienen la propiedad de engendrar ácidos cuando se unen directa ó indirectamente con los elementos del agua*, se designan con el nombre genérico de *anhídridos*, y el específico formado por el de los ácidos á que dan origen.

Entre estos anhídridos formados por los metalóides al unirse con el oxígeno tenemos como más importantes el *crystal de roca* ó *anhídrido silícico* (SiO_2), el *carbónico* (CO_2), el *antimonioso* y *antimónico* (Sb_2O_3 y Sb_4O_5), el *arsenioso* y *arsénico* (As_2O_3 y As_2O_5), el *fosforoso* y *fosfórico* (P_2O_3 y P_2O_5), el *nitroso* y *nítrico* (N_2O_3 y

N_2O_5), el *teluroso* y *telúrico* (TeO_2 y TeO_3), el *selenioso* (SeO_2), el *sulfuroso*, *sulfúrico* y *persulfúrico* (SO_2 , SO_3 , S_2O_7), el *iodoso*, *iódico* y *periódico* (I_2O_3 , I_2O_5 , I_2O_7), el *hipocloroso* y *cloroso* (Cl_2O y Cl_2O_3), etcétera.

Además existen los *anhidridos mixtos*, llamados también *óxidos metaloídicos intermediarios*, que se pueden considerar formados por la unión de dos de los anteriores, como por ejemplo los Cl_2O_4 , N_2O_4 y Sb_2O_4 , denominados *anhidridos cloroso-clórico* el primero ($Cl_2O_3 + Cl_2O = 2Cl_2O_4$), *nitroso nítrico* el segundo ($N_2O_3 + N_2O_5 = 2N_2O_4$), y *antimonioso-antimónico* el tercero ($Sb_2O_3 + Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4$).

Estos compuestos reciben también los nombres de *peróxidos* ó *tetróxidos de cloro*, de *nitrógeno*, y de *antimonio*, respectivamente. Y el de nitrógeno tiene además el de gas *ácido hiponítrico*, *hiponítrido* y *nitrato de nitroxilo* [$NO_3(NO)'$], cuya última denominación es análoga á la de *antimoniato de antimonilo* [$SbO_3(SbO)'$] que recibe el compuesto de antimonio (1).

3.º—Compuestos constituidos por dos metales

Los compuestos resultantes de la combinación de dos ó más metales, se designan con el nombre genérico de *ligas* ó *aleaciones*, y el específico formado por el de cada uno de los componentes metálicos puestos en genitivo.

Se denomina, por ejemplo, *liga* ó *aleación de oro y paládio* el compuesto formado por estos dos metales. Y cuando uno es el mercurio cambia el nombre de *liga* por el de *amalgama*, y basta hacer mención del otro metal combinado con él.

(1) Estos grupos de átomos denominados nitroxilo (NO)' y antimonilo (SbO)', son radicales inorgánicos oxigenados que hacen el papel de cuerpos simples, pudiendo entrar en combinación y pasar de un compuesto á otro por doble descomposición sin excindirse en sus átomos componentes. Los más principales entre los constituidos por dos metalóides, además de los dos citados, son: el *thionilo* (SO)'', el *sulfurilo* (SO₂)'', el *disulfurilo* (S₂O₈)'', el *selenioxilo* (SeO)'', el *telurilo* (TeO)'', el *nitrilo* (NO₂)', el *fosforilo* (PO)''', el *thiofosforilo* (PS)''', el *pirofosforilo* (P₂O₅)'''' y el *thiopirofosforilo* (P₂S₅)''''.

Y se dice, *amalgama de oro*, *amalgama de plata*, *amalgama de sódio*, cuando el mercurio está combinado con el oro, la plata, ó el sódio.

Estas reglas se aplican también á las combinaciones ternarias y hasta cuaternarias de los metales entre sí.

Así decimos, *aleación de bismuto, plomo, estaño y cádmio*; *amalgama de oro y plata*, etc.

Algunos de estos compuestos reciben nombres vulgares, como por ejemplo, *latón* (Cu y Zn); *aleación de imprenta* (Pb y Sb); *metal inglés* (Sn-Sb-Zn); *liga REAUMUR* (Fe y Sb); *liga de dentistas* (Au y Pt); *pack-fong ó argentan* (Cu-Zn-Ni); *bronces* (Cu y Sn), etcétera).

Nomenclatura de los cuerpos inorgánicos ternarios.—

Para el estudio de la nomenclatura de estos cuerpos, que son muy numerosos, conviene establecer los siguientes grupos.

- 1.^o—Compuestos de función ácida.
- 2.^o—Combinaciones de función básica.
- 3.^o—Cuerpos de función salina.
- 4.^o—Substancias de función compleja.

*
* *

1.^o—Compuestos inorgánicos ternarios de función ácida (1).

Este subgrupo comprende, no sólo *los hidróxidos negativos de radical metaloidéo ó metálico* denominados *oxácidos*, sino también otros muchos cuerpos ácidos no hidroxilados.

- A).—Compuestos ternarios oxigenados de función ácida (oxácidos).
- B).—Compuestos ternarios no oxigenados de función ácida.

A).—Compuestos ternarios oxigenados de función ácida (oxácidos).—La nomenclatura de estos compuestos, formados por un radical simple ó compuesto metaloidéo, ó metálico electronegativo, el

(1) La clasificación de los cuerpos inorgánicos por sus funciones, y las definiciones de estas, véanse págs. 69 y 378.

oxígeno y el hidrógeno (véase fórmula general pág. 69), es muy sencilla y están conformes la francesa y la alemana. Se les asigna un nombre genérico constituido por la palabra *ácido*, y otro específico formado por el del radical simple ó compuesto metaloideó ó metaloídico unido con el oxígeno é hidrógeno, terminándole en *ico*.

Así por ejemplo, los cuerpos ácidos que forman cada uno de los elementos boro, carbono, hierro y molibdeno, cuando se combinan con el oxígeno é hidrógeno, se denominan *ácido bórico* (BcO_3H_3), *ácido carbónico* (CO_2H_2), *ácido férrico* (FeO_4H_2 ?) y *ácido molibdico* (MoO_4H_2) respectivamente.

Cuando un mismo radical forma dos ácidos, el nombre específico del compuesto que posee menos oxígeno se termina en *oso* y el que corresponde al más oxigenado se acaba en *ico*. Así decimos, *ácidos cloroso* (ClO_2H) y *clórico* (ClO_3H); *sulfuroso* (SO_2H_2) y *sulfúrico* (SO_4H_2); *nitroso* (NO_2H) y *nítrico* (NO_3H); *fosforoso* (PO_3H_3) y *fosfórico* (PO_4H_3); *arsenioso* (AsO_3H_3) y *arsénico* (AsO_4H_3).

Pero sucede frecuentemente que un mismo radical forma más de los dos ácidos citados, y en este caso se designan anteponiendo á los nombres específicos terminados en *oso* ó en *ico* de los nuevos compuestos ácidos, la partícula *hipo* (que significa debajo) para los que tienen menos oxígeno que los dos antedichos.

Así por ejemplo, el fósforo forma los ácidos *hipofosforoso* (PO_2H_3), que es menos oxigenado que el fosforoso, el *fosforoso* (PO_3H_3), el *hipofosfórico* ($\text{PO}_3\text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$), más oxigenado que el fosforoso y menos que el fosfórico, y el *fosfórico*, (PO_4H_3).

Y por último: si hubiese un ácido conteniendo más oxígeno que el fosfórico, se le denominaría *perfosfórico*.

Así se llama *ácido perclórico* (ClO_4H) al más oxigenado que el clórico (ClO_3H); *ácido persulfúrico* ($\text{SO}_6\text{H} = \frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$) al que tiene más oxígeno que el sulfúrico (SO_4H_2); *ácido percrómico* (CrO_5H ?) al más oxigenado que el crómico (CrO_4H_2), y *permangánico* (MnO_5H) al que posee más oxígeno que el mangánico (MnO_4H_2),

Vemos, pues, que las desinencias *oso* é *ico*, y las partículas *hipo* y *per* ó *sobre*, que unidas con el nombre del radical metaloidéo ó metálico del ácido, constituyen el específico del compuesto, sirven para expresar las variaciones en la cantidad del oxígeno de los diferentes oxácidos formados por dicho radical.

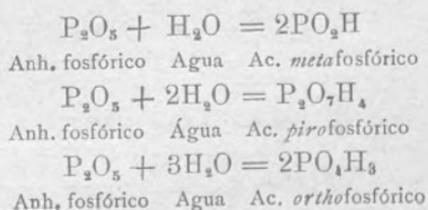
Cuando el cuerpo que varía cuantitativamente al engendrar varios ácidos es el radical metaloidéo, como sucede en la série llamada thiónica, permaneciendo constantes las proporciones del oxígeno é hidrógeno, en este caso el nombre genérico es también la palabra *ácido*, pero el específico está formado de una palabra griega que nos da á conocer el cuerpo que varía, terminándola en *ico*, y anteponiendo á ésta los numerales *mono*, *bi* ó *di*, *tri*, *quadri* ó *tetra*, *penta*, etc., cuyas significaciones ya conocemos, y que sirven para expresar la magnitud de las variaciones del radical en la série de compuestos á que da origen.

Así decimos, *ácidos dithiónico* ($S_2O_6H_2$), *trithiónico* ($S_3O_6H_2$), *tetrathiónico* ($S_4O_6H_2$), *pentathiónico* ($S_5O_6H_2$), á los en que el azufre varía según los números 2, 3, 4 y 5, permaneciendo constante la cantidad del oxígeno y el hidrógeno (O_6H_2).

Para expresar actualmente las distintas modificaciones que puede experimentar un mismo ácido en su capacidad de saturación, ó los grados de hidratación correspondientes al anhídrido que los engendra, se emplean las palabras *meta*, *piro* y *ortho* antepuestas al nombre específico del mismo.

Así designamos con los nombres de *ácido metafosfórico*, *ácido pirofosfórico*, y *ácido orthofosfórico* á los compuestos PO_3H , $P_2O_7H_4$ y PO_4H_3 resultantes de la unión de una molécula de agua, dos y tres respectivamente, con una del anhídrido fosfórico P_2O_5 .

En efecto



Considerados los oxácidos como *hidróxidos negativos*, esto es como cuerpos formados por un radical simple ó compuesto, metalóide ó metálico electronegativo, unido con uno ó más *hidróxilos* (OH), el ácido *ortho* ó *normal* es el que tiene todos los hidroxilos correspondientes á la valencia de aquél.

Siendo, por ejemplo, el $(PO)^{III}$ fosforilo, el radical trivalente que unido con los hidroxilos (OH) engendra los ácidos fosfóricos, el compuesto normal será el $PO^{III}(OH)_3$, que es, en efecto, el *ortho*. Estas mismas denominaciones se emplean en todos los casos análogos, como en el de los ácidos *arsénicos*, *antimónicos*, *vanádicos*, etc., originados por un mismo anhídrido al combinarse con cantidades variables de agua.

Sucede á veces que varias moléculas de un mismo ácido se unen y condensan en una sola, dando origen á una série de otros con propiedades distintas (polímeros), y en este caso á cada uno de los ácidos que aquí resultan se les asigna un nombre diferente formado anteponiendo al específico del primitivo (simple ó no condensado) los numerales *mono*, *bi* ó *di*, *tri*, *cuadri* ó *tetra*, *penta* ó *quinti*, *hexa*, etc.

Así se dice, *ácidos dimetafosfórico*, *trimetafosfórico*, *tetrametafosfórico*, *hexametafosfórico*, cuyos nombres expresan, que estos cuerpos estan formados por dos, tres, cuatro y seis moléculas, condensadas en una, del ácido *mono*-metafosfórico PO_3H .

Cuando la condensación se realiza con eliminación de una ó más moléculas de agua, también se emplean las mismas denominaciones, lo cual origina confusión.

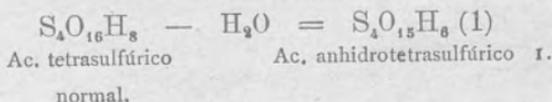
Algunos Químicos han propuesto que á los ácidos engendrados por simple condensación se les denomine como hemos dicho antes; pero á los que se producen con eliminación simultánea de una ó más moléculas de agua del simple ó condensado primitivo, se le anteponga la palabra *anhídrido* al nombre específico, y que se indique mediante un número las moléculas de agua *sustraídas* (E. PIÑERÚA).

Así por ejemplo, el ácido mal llamado *disulfúrico*, que se produce por la condensación de dos moléculas de ácido mono-

sulfúrico con eliminación de una de agua ($2\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$), debe llamarse *ácido anhidrosulfúrico 1.* ($\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$.1).

El ácido mal llamado tetrasulfúrico $\text{S}_4\text{O}_{15}\text{H}_6$ que puede considerarse derivado del *tetrasulfúrico normal*—producido por condensación simple de cuatro moléculas del monosulfúrico ($4\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{S}_4\text{O}_{16}\text{H}_8$)—perdiendo una molécula de agua, debe llamarse *ácido anhidrotetrasulfúrico 1.*

En efecto



Y por la misma razón, el compuesto $\text{S}_4\text{O}_{15}\text{H}_2$ descubierto por WEBER, que actualmente no tiene nombre, debe denominarse *ácido anhidrotetrasulfúrico 3.*

Y esta misma regla puede aplicarse á todos los *poliácidos ó ácidos condensados, como los poliiodicos, poliperiódicos, polisulfurosos, polifosforosos, polifosfóricos, polisilícicos, poliestánnicos, polinióbicos y politantálicos, polimolibdicos politungsticos, etc., etc.*

En muchos casos el radical simple del ácido ó el oxígeno es sustituido parcialmente por otros cuerpos, sin dejar por eso de ser ácidos; y en este caso, al nombre específico se le antepone el del cuerpo sustituyente. Así se dice, *ácidos thiofosfóricos, ácido selénio-sulfúrico, ácido selénio trithiónico, etc.*, cuyos compuestos resultan de sustituir respectivamente el átomo de oxígeno del radical fosforilo (PO^m) por otro de azufre (PS^m), un átomo de oxígeno del ácido sulfúrico (SO_4H_2) por otro de selénio ($\text{S}-\text{SeO}_3\text{H}_2$), y un átomo de azufre del trithiónico ($\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$) por otro también de selénio ($\text{S}_2\text{Se}-\text{O}_6\text{H}$) (1).

(1) Cuando se sustituyen los hidroxilos de los ácidos por el cloro, resultan los *cloruros ácidos*. Así el *ácido anhidrosulfúrico, ó disulfúrico* $\text{S}_2\text{O}_5 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ produce el

$\text{S}_2\text{O}_5 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ó *cloruro de disulfurilo*. Si la sustitución es parcial se originan las

clorhídrinas.. El ácido sulfúrico, por ejemplo, $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ da el compuesto

$\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix}$, clorhídrica sulfúrica ó ácido clorosulfúrico.

Si la sustitución del oxígeno fuese total y persistiera la función ácida, en este caso los ácidos dejan de ser oxácidos, y, por lo tanto, pasamos al segundo grupo de cuerpos que nosotros consideramos.

B).—**Compuestos ternarios ácidos no oxigenados.**—Ya hemos dicho que algunos fluoruros, cloruros, bromuros, ioduros, sulfuros, seleniuros y telururos negativos, llamados por BERZELIUS fluóridos, clóridos, brómidos, sulfhidos, selénidos y telúridos, que se denominan actualmente *fluanhidridos*, *cloranhidridos*, *bromanhidridos*, *iodanhidridos*, *sulfanhidridos*. etc., se combinan con los fluoruros, bromuros, ioduros, sulfuros, seleniuros, etc., positivos, originando compuestos que se consideran actualmente derivados de ciertos ácidos, unos reales y otros hipotéticos, que resultan de la unión de los primeros compuestos citados con una ó más moléculas del hidrácido correspondientes al radical metaloidéo que los constituye (1).

Así se explica, por ejemplo, la formación de los fluosilicatos, fluoestannatos, fluoboratos, fluogermanatos, fluocirconatos, etc., admitiendo la existencia de los ácidos *fluosilícico* ($\text{SiFl}_6\text{H}_2 = \text{SiFl}_4, 2\text{FlH}$), *fluoestánnico* ($\text{SnFl}_6\text{H}_2 = \text{SnFl}_4, 2\text{FlH}$), *fluothórico* ($\text{ThFl}_6\text{H}_2 = \text{ThFl}_4, 2\text{FlH}$), *fluogermánico* ($\text{GeFl}_6\text{H}_2 = \text{GeFl}_4, 2\text{FlH}$) y *fluozircónico* ($\text{ZrFl}_6\text{H}_2 = \text{ZrFl}_4, 2\text{FlH}$), suponiendo que su hidrógeno se sustituye por los metales.

Y del mismo modo se consideran derivados los clorobismutatos ($\text{BiCl}_5\text{M}_2'$), los cloroestannitos ($\text{SnCl}_4\text{M}_2'$) los cloroestannatos ($\text{SnCl}_6\text{M}_2'$) los cloroferritos y cloroferratos ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4\text{M}_2'$ y $\text{Fe}_2^{\text{VI}}\text{Cl}_{10}\text{M}_4'$), los cloroplatinitos y cloroplatinatos ($\text{PtCl}_4\text{M}_2'$ y $\text{PtCl}_6\text{M}_2'$), los cloriridatos ($\text{IrCl}_6\text{M}_2'$), los clorrutenatos ($\text{RuCl}_6\text{M}_2'$) y los clorauratos ($\text{AuCl}_4\text{M}'$).

Y además de estas fluosales y clorosales, á las que puede agregarse las en que entra el bromo y iodo (bromosales y iodosales) como los bromauratos y iodauratos ($\text{AuBr}_4\text{M}'$ y $\text{AuI}_4\text{M}'$) bromoiridatos ($\text{IrBr}_6\text{M}_2'$) etc., tenemos las sulfosales, selenisales,

(1) A algunos de estos compuestos BERZELIUS los denominó *sales halóideas ácidas*. —Llamaba, por ejemplo, *cloruro áurico ácido* al compuesto ($\text{Cl}_3\text{Au}, \text{ClH}$).

y telurisales, como por ejemplo los sulfocarbonatos, derivados del ácido sulfocarbónico CS_3H_2 , los sulfogermanatos del sulfogermánico GeS_4H_4 , sulfoestannatos del sulfoestánico SnS_5H_2 y los sulfoplatinatos del sulfoplatínico PtS_4H_4 etc. (1).

Pues bien: *estos ácidos no oxigenados, unos reales y otros hipotéticos*, también se designan con el nombre genérico ácido, y el específico formado por el que corresponda al radical metálico, ó al metaloídico más electropositivo (salvo el hidrógeno) *terminándole en oso ó ico*, y anteponiéndole *una palabra que indique cuál es el cuerpo que hace el papel del oxígeno en los oxácidos*.

El nombre de *sulfocarbónico* que se da al ácido cuya fórmula es CS_3H_2 , expresa que es un compuesto en el que el azufre hace el mismo papel que el oxígeno en el ácido *oxicarbónico ó simplemente carbónico*.

En efecto: el *oxácido* denominado *carbónico*, es el CO_3H_2 , y sustituyendo en esta fórmula el O_3 por S_3 , tenemos el CS_3H_2 que es el *sulfácido* á que nos referimos (2).

2.^o—Compuestos inorgánicos ternarios de función básica.

Este grupo comprende, no sólo los *hidróxidos básicos, hidratos ó bases*, sino también los *sulfhidratos, sulfhidróxidos ó sulfobases*; los *selenhidratos, selenhidróxidos ó selenibases*; y los *telurhidratos, telurhidróxidos ó teluribases*. Y además como apéndice, cuerpos que reciben nombres especiales, como la *hidroxilumina ú oxiamoniaco* ($NH_2.OH=NH_3O$)—que uniéndose con los ácidos origina los compuestos del *oxiamonio* (NH_4O)—los *hidratos coloidales ó modificados*, etc:

Los *hidróxidos positivos ó oxibases* se pueden considerar como resultantes de la acción química entre un óxido básico (anhidróxido) y el agua; y también como el resultado de la combinación de un metal con el hidroxilo (véase pág. 70).

(1) También se han denominado estos cuerpos *sulfocarbonato de sulfuro de sodio cloroplatinato de cloruro de amonio, clorourato de cloruro de sodio*, etc.

(2) Estas denominaciones ya eran empleadas por BERZELIUS.

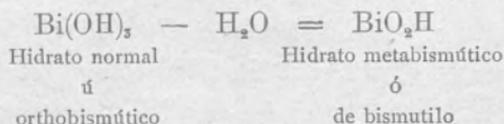
Estos compuestos se denominan haciendo seguir á la palabra genérica *hidrato* ó *hidróxido* el nombre del metal en genitivo ó adjetivado.—Por ejemplo, los compuestos KOH ó $\text{K}(\text{OH})'$; CaO_2 $\text{H}_2 = \text{Ca}''(\text{OH})'_2$; $\text{AuO}_3\text{H}_3 = \text{Au}'''(\text{OH})'_3$; $\text{PtO}_4\text{H}_4 = \text{Pt}(\text{OH})_4$; $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{H}_6 = \text{Fe}_2^{\text{VI}}(\text{OH})'_6$, etc., reciben los nombres de *hidrato de potásio* ó *potásico*, *hidrato de cálcio* ó *cálcico*, *de oro* ó *áurico*, *de platino* ó *platínico*.

Y también algunos se han denominado *potasa hidratada*, *cal hidratada*, etc., cuyos nombres no se emplean en la actualidad.

La composición de estos hidratos básicos (1) depende de la valencia del radical positivo simple ó compuesto unido con el hidroxilo.

Así, por ejemplo, el *cuprosum* forma el hidrato *ad minimum* $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$, y el *cupricum* el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ *ad maximum*, y se denominan *hidrato cuproso* el primero, é *hidrato cúprico* el segundo.

En algunos casos no existe el compuesto *normal* ú *ortho*, es decir, el hidrato conteniendo tódos los hidroxilos correspondientes á la valencia del radical metálico que le forma, como por ejemplo el bismuto, cuyo hidrato no tiene la composición expresada por la fórmula $\text{Bi}'''(\text{OH})_3$, sino la BiO_2H , cuyo compuesto puede considerarse derivado del $\text{Bi}(\text{OH})_3$, perdiendo una molécula de agua.



Si en estos hidróxidos positivos ó bases se sustituye, como en los negativos ó ácidos, el oxígeno por el azufre, selénio ó telurio, tendremos las *sulfobases*, *selenibases* y *teluribases*, como por ejemplo el SHK , SeHNa y $\text{TeH}(\text{NH}_4)'$ que se denominan *sul/hidrato de potásio* ó *potásico*, *selenhidrato de sódio* ó *sódico*, y *telurhidrato de amonio* ó *amónico*.

(1) Ciertos hidratos metálicos pueden funcionar no sólo como bases, sino también como ácidos en presencia de otros óxidos ó hidratos metálicos. Tales son, por ejemplo, los hidratos de zinc, aluminio y zirconio que forman *zincatos*, $(\text{ZnO}_2\text{M}'_2)$, *aluminatos* $(\text{Al}_2\text{O}_4\text{M}'_2)$ y *zirconatos* $(\text{ZrO}_4\text{M}'_4)$.

Por último: así como los ácidos se dividen en *monobásicos*, *bibásicos*, *tribásicos*, etc., según que tengan uno, dos, tres, etc., átomos de hidrógeno sustituibles por los metales (véase pág. 70), así también las bases (hidróxidos) son *monoácidas*, *biácidas*, *triácidas*, etc., según que contengan en su molécula uno ó más hidroxilos (1).

3.º—Compuestos inorgánicos ternarios de función salina.

Los cuerpos incluídos en este grupo son las *sales*, que ya hemos definido en otro lugar en esta obra (pág. 70), pudiendo establecerse dos subgrupos principales, que son *oxisales* ó *sales oxigenadas* y *no oxigenadas*.

Y entrambas clases de cuerpos pueden ser: 1.º—*Sales neutras*.—2.º—*Sales ácidas*.—3.º—*Sales básicas*.—4.º—*Sales dobles*.—5.º—*Sales mixtas*.

1.º—*Sales neutras*.—Son los compuestos que por su constitución podemos considerarlos derivados de los ácidos, mediante la *sustitución total del hidrógeno básico por los metales ó radicales positivos*.

Así el cuerpo cuya fórmula es NO_3K (nitrato potásico) análoga á la del NO_3H (ácido nítrico) sustituyendo su hidrógeno (H) por el potásio (K), es una sal neutra; y á la misma función pertenece el compuesto ClO_3K (clorato potásico) cuya sal se considera derivada del ClO_3H (ácido clórico), mediante sustitución del hidrógeno (H) por el potásio (K); el SO_4Mg (sulfato magnésico), cuya sal neutra se deriva del SO_4H_2 ; y el PO_4K_3 (orthofosfato potásico) del PO_4H_3 (ácido orthofosfórico).

Y también puede suponerse que esta clase de sales están formadas por la unión química de un óxido metálico con un anhídrido, pero actualmente no se admite esta constitución de las sales.

(1) Las combinaciones del agua con algunos cuerpos simples como el cloro, bromo, etc., y con los ácidos ya formados, con las bases y las sales, suelen llamarse también *hidratos*. Así se dice *hidrato de cloro*, *hidrato de ácido clorhídrico*, *cryohidratos* y *crystalhidratos salinos* (véase pág. 112).

4.º—Sales dobles.—A estos compuestos se les considera *derivados de ácidos monobásicos condensados, ó de una ó más moléculas de ácidos polibásicos, cuyo hidrógeno es sustituido por diversos metales.*

Así el cuerpo $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_4 < \text{K}' \\ \text{SO}_4 < \text{Mg}'' \end{array} \right.$ (sulfato magnésico potásico) deri-

vado de dos moléculas de ácido sulfúrico, cuya fórmula es

$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_4 < \frac{\text{H}}{\text{H}} \\ \text{SO}_4 < \frac{\text{H}}{\text{H}} \end{array} \right.$, mediante la sustitución de su hidrógeno por los meta-

les magnésio (Mg)'' y potasio (K)' y el $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_4 < (\text{NH}_4)'' \\ \text{SO}_4 < (\text{NH}_4)'' \end{array} \right.$ (sulfato ferroso-amónico) cuya derivación es análoga, *son dos sales dobles.*

Y también lo es el cuerpo $\text{SO}_2 < \frac{\text{ONa}}{\text{SAg}} = \text{S}_2\text{O}_5\text{NaAg}$ (hiposulfito ó sulfosulfato argéntico sódico), y el $\text{Cl}_2\text{Ag}'\text{Na}'$ derivado del ácido condensado $\left\{ \begin{array}{l} \text{ClH} \\ \text{ClH} \end{array} \right.$.

Antes las sales dobles se consideraban formadas por la combinación de dos sales diversas del mismo ácido.

Así en el ejemplo citado $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2$ esta sal doble se representaba por la fórmula siguiente $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}_4\text{K}_2$.

5.º.—Sales mixtas.—A estas sales se las puede considerar derivadas de las bases poliácidas *cuyos hidroxilos están sustituidos por residuos halogénicos de ácidos diferentes.*

Del compuesto $\text{Hg}'' < \frac{\text{OH}}{\text{OH}}$ se puede considerar derivado el iodonitrato de mercurio $\text{Hg}'' < \frac{\text{I}'}{(\text{NO}_3)'}.$ mediante sustitución de un hidroxilo (OH)' por el I, y el otro (OH)' por el residuo halogénico (NO₃)' del ácido nítrico. Este compuesto se ha considerado también formado del I₂Hg'' (ioduro mercúrico), más el (NO₃)₂Hg'' (nitrato mercúrico) = $2 \left[\text{Hg} < \frac{\text{I}'}{(\text{NO}_3)'} \right]$

Del hidróxido de calcio $\text{Ca} < \frac{\text{OH}}{\text{OH}}$ sustituyendo un hidroxilo por el residuo halogénico del ácido nítrico (NO₃)', y el otro por el del ácido acético (C₂H₃O₂)', se tiene el compuesto $\text{Ca}'' < \frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)'}{(\text{NO}_3)'}$

ó aceto-nitrato cálcico, que puede considerarse también formado por la combinación de las dos sales $(C_2H_3O_2)_2Ca''$, ó acetato

cálcico, y $(NO_3)_2Ca''$ nitrato cálcico = $2\left\{Ca < \begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ NO_3 \end{matrix} \right\}$

Y dicho lo que antecede, vamos ahora á exponer *la nomenclatura de las sales neutras* (función salina simple) que es muy sencilla.

Estos compuestos tienen dos nombres, que son: uno *genérico* y otro *específico*.

Según la nomenclatura francesa *el nombre genérico* de las sales se forma con el *específico* de los ácidos de que se consideran derivadas, cambiando las terminaciones *oso* é *ico* de dichos ácidos, en *ito* y *ato* respectivamente. Y el nombre *específico* de las mismas sales estaba constituido por el del óxido —que según el dualismo formaba parte del compuesto—poniéndole en genitivo. Los compuestos salinos, que según la citada hipótesis, están formados de los ácidos *hipofosforoso*, *fosforoso*, *hipofosfórico* y *fosfórico*, y de el *óxido de calcio*, se llamaban *hipofosfito*, *fósfito*, *hipofosfato* y *fosfato de óxido de calcio* respectivamente. Y el constituido por el *ácido perclórico* y el *óxido de potasio*, se le denominaba *perclorato de óxido de potasio*.

En la nomenclatura de BERZELIUS *el nombre genérico* de las sales es el mismo que en la francesa, pero el específico es el del óxido en *oso* ó *ico*, que según el dualismo engendra la sal. Así el *óxido ferroso* y el *óxido férrico* combinándose con el *ácido sulfúrico* se denominaban *sulfato ferroso* y *férrico* respectivamente.

En la actualidad se emplean estas denominaciones, *pero haciendo referencia á los radicales ferrosus y ferricum, que se supone que han sustituido al hidrógeno del ácido, y también se pone en genitivo ó adjetiva el nombre del metal*. La sal que se supone resultante, por ejemplo, de la sustitución del hidrógeno del *ácido nítrico* (NO_3H) por la plata (Ag) se denomina *nitrato de plata* ó *nitrato argéntico* (NO_3Ag) ; la que se considera derivada del *ácido hipofosforoso* (PO_2H_2H) mediante sustitución de su hidrógeno por el *calcio* se llama *hipofosfito de calcio* ó *cálcico* $(PO_2H_2)_2Ca''$ etcétera, cambiando como se ve las terminaciones de los ácidos

oso é ico en ito y ato para constituir el nombre *genérico*, como en las antiguas nomenclaturas francesa y alemana, pero refiriéndose *el específico al metal y no al óxido*.

Y la misma regla se adopta *para nombrar las sales no oxigenadas*.— La que se deriva v. gr. del *ácido sulfocarbonico* (CS_2H_2) por sustitución de su hidrógeno *por el calcio* (Ca)^{''}, se llama *sulfocarbonato de calcio ó cálcico* (CS_2Ca)^{''}; y la que procede del *ácido fluosilícico* (SiF_6H_2) por sustitución de su hidrógeno *por el potasio* (K) se denomina *fluosilicato potásico ó de potasio* (SiF_6K_2), etc.

Se ve, pues, que las sales tienen las mismas fórmulas que los ácidos de donde se supone que se derivan, sólo que *su hidrogeno básico* está sustituido por una cantidad equivalente *de metal*.

De modo que asociando con arreglo á su valencia respectiva los símbolos de los metales y las fórmulas de los residuos halogénicos (véase pág. 69) de los ácidos— como si se tratase de compuestos binarios— se tienen las correspondientes á las sales, y se llega por tanto á adquirir con facilidad el conocimiento de su composición cualitativa y cuantitativa.

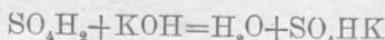
Siendo, por ejemplo, el residuo halogénico del ácido nítrico (NO_3)['], cuya valencia es uno — como indica el número colocado á la derecha y en la parte superior del paréntesis— las fórmulas de los nitratos de los metales monovalentes, serán (NO_3)[']Na', (NO_3)[']K', (NO_3)[']Rb', (NO_3)[']Cs', (NO_3)[']Li', (NO_3)[']Tl', (NO_3)[']Ag'. Las de los metales divalentes serán (NO_3)[']₂Ca'', (NO_3)[']₂Sr'', (NO_3)[']₂Ba'', (NO_3)[']₂Pb'', (NO_3)[']₂Gh'', etc., las cuales contienen dos veces el residuo halogénico del ácido nítrico, por ser divalentes los metales. Las de los metales trivalentes, como por ejemplo el Bi^{'''} contendrán tres veces el mismo residuo halogénico (NO_3)[']₃Bi''', y así sucesivamente.

Como término de la nomenclatura, y fin de esta obra, consignaremos las fórmulas de los residuos halogénicos de los compuestos ácidos más importantes de radical metaloidéo y metálico, con las que pueden construirse facilmente las correspondientes á las sales.

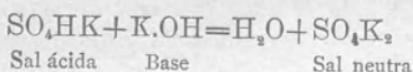
4.º—Compuestos inorgánicos de función compleja (1).

Este grupo comprende las *sales ácidas* ó *ácidos-sales*, las *sales básicas* —denominadas también *sales-hidratos* y *sales-óxidos*—las *sales dobles ternarias*, las *sales mixtas ternarias*, y otros compuestos que reciben nombres particulares.

1.º—Sales ácidas (2).—Los ácidos denominados polibásicos como por ejemplo el sulfurico (SO_4H_2), conteniendo en su molécula varios átomos de hidrógeno sustituibles por los metales, reaccionando con las bases v. gr. la potasa ó hidrato potásico (KOH) dan origen á compuestos salinos como el SO_4HK , que son en cierto modo sales incompletas, funcionando todavía como un ácido.

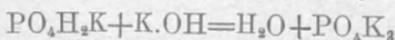
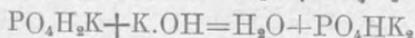
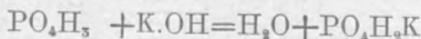


La sal SO_4HK es un *ácido-sal*, que en presencia de una nueva molécula de hidrato potásico (KOH) reaccionan con ella y da origen á la *sal neutra* SO_4K_2 , cuya nomenclatura ya hemos expuesto anteriormente.



El ácido SO_4H_2 (sulfúrico) es, como se ve, *bibásico*.

Y del mismo modo, el ácido PO_5H_2 (orthofosfórico) reaccionando como la misma base KOH, produce las sales siguientes:



(1) Este subgrupo es intermediario, y encierra compuestos cuaternarios que no los hemos separado de los ternarios atendiendo á la génesis de sus funciones.

(2) Berzelius definía las *sales ácidas*, diciendo que eran todos los compuestos en los que la relación entre los pesos del oxígeno del ácido y los de la base era superior á la que caracterizaba á las sales neutras del mismo género. Estas relaciones eran las siguientes:

De 3 : 1 en los sulfatos neutros	De 3 : 1 en los nitritos neutros
5 : 1 — nitratos —	2 : 1 — carbonatos —
5 : 1 — cloratos —	2 : 1 — silicato —
5 ; 1 — fosfatos —	7 : 1 — percloratos —
2 : 1 — sulfitos —	etc.

El ácido fosfórico es, por tanto, *tribásico*, y los compuestos $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ y PO_4HK_2 son sales y ácidos á la vez: su función es *compleja*.

La nomenclatura de esta clase de cuerpos es muy sencilla. Cuando no existe más que una sola combinación, como en el primer caso citado del ácido sulfúrico, basta anteponer al nombre específico de la sal neutra del mismo género la palabra *ácido*; y en el ejemplo que hemos puesto, el cuerpo SO_4HK se denominará *sulfato ácido de potásio*.

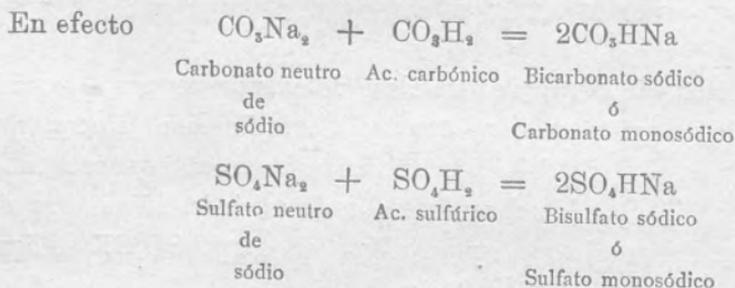
Pero si hay dos ó más combinaciones salinas ácidas como sucede con las formadas por el ácido orthofosfórico PO_4H_3 , se anteponen al nombre específico de la sal neutra del mismo género los numerales *mono*, *bi* ó *di*, *tri*, etc., que expresan los átomos de metal que han sustituido al hidrógeno básico del ácido. Así se llaman *orthofosfato monopotásico* y *orthofosfato dipotásico* respectivamente los compuestos $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ y PO_4HK_2 .

Estos compuestos se denominan también *fosfatos de potásio monometálico* y *dimetálico*: el trimetálico PO_4K_3 es la sal neutra, esto es, la combinación en que ha desaparecido totalmente la función ácida representada por el hidrógeno de los hidroxilos $(\text{OH})_3$ unidos con el radical $(\text{PO})'''$ del ácido $[\text{PO}'''(\text{OH})_3]$.

Estos nombres corresponden á las antiguas denominaciones de la nomenclatura francesa, en las que se indicaban las proporciones del ácido y de la base que entraban en su constitución, anteponiendo al nombre genérico los numerales *bi*, *tri*, *sexqui*, etcétera, para nombrar las en que para la misma cantidad de base se suponía existente otra de ácido *doble*, *triple* ó *vez y media mayor que en la sal neutra*.

Al compuesto, por ejemplo, de ácido carbónico y óxido de sódio, que contenía doble cantidad de ácido que el neutro, se le denominaba *bicarbonato de óxido de sódio*, y actualmente se dice *carbonato monosódico* ó *carbonato sódico monometálico* (CO_3HNa), pero pudiendo considerarse como el resultado de la unión del carbonato neutro (CO_3Na_2) con el ácido carbónico (CO_2H_2), no hay inconveniente en emplear la denominación de *bicarbonato de*

sódio ó sódico; y también la de *bisulfato sódico* para el compuesto SO_4HNa por idénticas razones.



Y por último: el compuesto $(\text{CO}_3)_7\text{Na}_4\text{H}_2 = 2\text{CO}_3\text{HNa}, \text{CO}_3\text{Na}_2$, que corresponde al antiguo *sesquicarbonato*, se le da también actualmente este nombre, y á todos los que tienen fórmula análoga, aunque mejor sería á nuestro juicio denominarlos *tricarbonatos tetrametálicos*.

2.º—Sales básicas. (sales-hidratos y sales-óxidos).—Ya hemos dicho que se han considerado estos compuestos como el resultado de la unión química *de una sal neutra, y una ó más moléculas del hidrato ú óxido del metal que las constituye*.

La nomenclatura francesa las designaba empleando la palabra *básico* antepuesta ó pospuesta al nombre genérico de la sal. Así, por ejemplo, se decía *nitrato básico de protóxido de cobre* y también *nitrato de protóxido de cobre básico*. Y para indicar la proporción en que entraba el óxido á formar el compuesto, se anteponian á la palabra *básico* los numerales *bi*, *tri*, etc., diciendo *nitrato básico, tribásico*, etc.

En la nomenclatura alemana se anteponia la partícula *sub* al nombre genérico para indicar que la sal era básica, y para expresar las proporciones de base se anteponian al nombre específico los numerales antes citados. Y se llamaba, por ejemplo, *sulfato bicúprico* y *sulfato cúprico bibásico* al que contenía, *además de la cantidad de base unida con el ácido en la sal neutra, dos veces más cantidad de óxido*.

Como en estas nomenclaturas no se hacía distinción entre *sales-hidratos* y *sales-óxidos* ó *anhidrosales básicas*, los Químicos introdujeron posteriormente el uso de las palabras *hidrato* y *óxi-*

do interpuestas entre el nombre genérico y el específico, ó la *hidro* antepuesta al genérico, para designar estos compuestos.

Y denominan *sulfato hidrato de indio* al compuesto $(\text{SO}_3)_3\text{In}_2$, $\text{In}_2(\text{OH})_6$, $5\text{H}_2\text{O}$, *sulfato-hidrato tetracúprico* al compuesto SO_4Cu , $3\text{Cu}(\text{OH})_2$ *sulfato-óxido trimercúrico* al SO_4Hg , 2HgO , *sulfato-óxido trizircónico* al $(\text{SO}_4)_2\text{Zr}$, 2ZrO_2 , *nitrato-óxido mercurioso* al $(\text{NO}_3)_2(\text{Hg})_2$, Hg_2O , *nitrato-óxido mercúrico* al $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, HgO , *nitrato-óxido trimercúrico* al $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, 2HgO , *nitrito-óxido triplúmbico* al $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, 2PbO y *nitrito-óxido tetraplúmbico* al $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, 3PbO , *fosfato-hidrato cúprico* al $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, *arseniato-hidrato cúprico* al $(\text{AsO}_4)_2\text{Cu}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, *carbonato-hidrato* ó *hidrocarbonato cúprico* al CO_3Cu , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, etc.

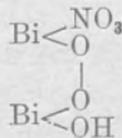
Pero consideradas actualmente las sales hidratos como derivadas de las bases poliácidas, mediante sustitución parcial de los hidroxilos por los residuos halogénicos de los ácidos



Carbonato-hidrato dicúprico
(Malaquita)

Dicarbonato triplúmbico
(Ceresa)

y existiendo *sales-óxidos* como el $\text{SO}''_4 < \begin{array}{l} \text{Hg}''-\text{O}'' \\ \text{Hg}''-\text{O}'' \end{array} > \text{Hg}'' = \text{SO}_4\text{Hg}$, 2HgO (*sulfato-óxido trimercúrico*), y *sales hidratos y óxidos á la vez*, como el *nitrato hidrato-óxido de bismuto*



cuyos compuestos se consideran derivados de las sales-hidratos mediante eliminación parcial ó total del agua (anhidro-sales básicas), la citada nomenclatura no se halla en armonía con las nuevas ideas acerca de la constitución de estos cuerpos, y las denominaciones frecuentemente empleadas expresando el número de átomos del metal contenido en la sal, y á veces también el de los residuos halogénicos, ni son claras, ni sirven para todos los compuestos, raznes por las que es necesaria una reforma.

Constitución análoga á las sales básicas tienen también los llamados *oxifluoruros*, *oxicloruros*, *oxibromuros*, *oxioduros*, *oxisulfuros*, etc., que se han considerado como el producto de la unión química de un óxido con el fluoruro, ó el cloruro, ó el bromuro, etc., del mismo radical electropositivo, y cuyo nombre genérico terminado en *uro*, procede como vemos del que corresponde á los dos elementos electronegativos, empezando por el que lo es más y poniendo en genitivo el del metal para formar el nombre específico.

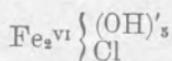
Así se dice, *oxicloruro de plomo*, *oxibromuro de zircónio*, *oxioduro de mercurio*, *axisulfuro de zinc*, para designar los compuestos formados, según esta hipótesis, por el óxido y el cloruro, ó el bromuro, ó el ioduro, y el sulfuro de los metales nombrados.

BERZELIUS constituía con algunos de estos compuestos el grupo de las *sales haloidéas básicas*, y las designaba añadiendo al nombre de la sal el calificativo de *básico*, precedido de los numerales *mono*, *bi*, ó *di*, *tri* etc., según las cantidades de *óxido* que se suponían combinadas con la sal haloidéa.

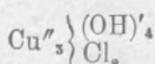
Al compuesto Cl_2Pb , PbO le llamaba BERZELIUS *cloruro plúmbico monobásico* y al Cl_2Pb , 7PbO *cloruro plúmbico heptabásico*.

Entre estas combinaciones se distinguieron también posteriormente las que contienen *un hidrato* de las que encierran *un óxido*, considerándose actualmente las primeras como el resultado de la sustitución parcial de los hidroxilos de las bases poliácidas por el cloro, bromo, iodo, etc., y las segundas mediante el cambio del oxígeno de los óxidos por los citados elementos, en cantidad equivalente (oxicloruros, oxibromuros, oxioduros, etcétera).

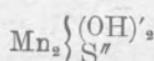
Como ejemplos podemos citar los siguientes.



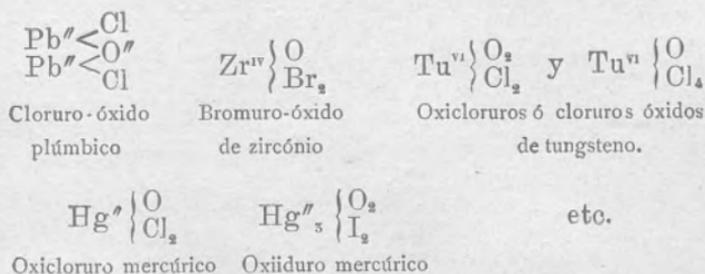
Cloruro-hidrato férrico



Cloruro-hidrato
cúprico



Sulfuro-hidrato-manganeso



3.º—Sales dobles ternarias.—Estos compuestos se han considerado formados de dos sales binarias que tienen común el metal, ó el radical que hace sus veces, y se designan con el nombre genérico usual de los componentes, y á continuación la palabra *doble* (que puede suprimirse), seguida de los nombres específicos de las dos sales empezando por el de la más electronegativa. Así al cuerpo considerado como producto de la combinación química del sulfuro de cobre y el sulfuro de hierro, se le denomina *sulfuro doble de cobre y hierro*; y al compuesto que se le supone constituido de cloruro de magnésio y de potásio, se le asigna el nombre de *cloruro doble de magnésio y potásio* y también el de *cloruro magnésico potásico*. En la actualidad ya hemos dicho como se consideran constituidas estas sales.

4.—Sales mixtas ternarias, y otros compuestos también ternarios.—El nombre *genérico* de las sales mixtas ternarias se forma con el de los elementos electronegativos ó residuos halogénicos diferentes que constituyen parte del compuesto y el *específico* con el del elemento electropositivo. Así se denomina *clorofluoruro de plomo* al $\text{Pb} < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Fl} \end{array}$, *cloroioduro de plomo* al $\text{Pb} < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{I} \end{array}$, *icdonitrato mercuríco* al $\text{Hg}'' < \begin{array}{l} \text{I} \\ (\text{NO}_2) \end{array}$, etc.

Existen muchos más compuestos ternarios, como por ejemplo los amidados *natriamida* $(\text{NH}_2)\text{Na}$, *zincamida* $(\text{NH}_2)_2\text{Zn}$, etcetera, pero tienen nombres fáciles de comprender.

Nomenclatura de los compuestos formados de más de tres elementos.

En este grupo de cuerpos están además de los *ácidos-sales*, *sales-hidratos*, *cloruros hidratos*, etc.—que ya hemos estudiado en

lo que respecta á su nomenclatura— las *sales dobles anfíideas*, *numerosas sales mixtas*, y *muchos compuestos amoniacaes complejos*.

A.)—Las *sales dobles anfíideas* se nombran como si estuviesen constituidas por dos más sencillas teniendo común el ácido de que se consideran derivadas. El nombre *genérico* es el de las sales componentes seguido de la palabra *doble* (que puede suprimirse), y el *específico* está formado del que tienen las mismas sales. Así se nombra *sulfato aluminico amónico*, al compuesto $(\text{SO}_4)_4\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2, 24\text{H}_2\text{O}$ suponiéndole constituido de la manera siguiente, $(\text{SO}_4)_5\text{Al}_2, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, 24\text{H}_2\text{O}$; y se denominan, *sulfato magnésico potásico* el $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2, 6\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}_4\text{K}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (1), *sulfito mercúrico potásico* el $(\text{SO}_3)_2\text{HgK}_2, \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3\text{Hg}, \text{SO}_3\text{K}_2, \text{H}_2\text{O}$, *sulfato-férrico potásico, ó alumbre de hierro*, al $(\text{SO}_4)_4\text{Fe}^{\text{v}}_2\text{K}_2, 24\text{H}_2\text{O} = (\text{SO}_4)_5\text{Fe}^{\text{v}}_2, \text{SO}_4\text{K}_2, 24\text{H}_2\text{O}$, *sulfato tórico potásico* el $(\text{SO}_4)_4\text{ThK}_4 = (\text{SO}_4)_2\text{Th}, 2\text{SO}_4\text{K}_2$, *carbonato cálcio-magnésico* el $(\text{CO}_3)_2\text{MgCa}$, *sulfito platinoso potásico ó platosulfito potásico* al $(\text{SO}_3)_2\text{Pt}^{\text{n}}\text{Na}_2$, etcétera.

B.)—Las *sales mixtas formadas de más de tres elementos* se nombran como hemos dicho al estudiar la nomenclatura de las ternarias. Se denominan, por ejemplo, *nitro- y clorofosfatos de plomo* á los compuestos $\text{PO}_4 \begin{matrix} \leftarrow \text{Pb} \\ \leftarrow \text{Pb} - \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$ y $\text{PO}_4\text{H} \begin{matrix} \leftarrow \text{PbCl} \\ \leftarrow \text{Pb} \end{matrix} \begin{matrix} \text{ClPb}_4 \\ \text{Pb} \end{matrix}$

PO_4H y $(\text{PO}_4)_3 \begin{matrix} \left\{ \text{Pb}_4 \\ \text{Pb}_3\text{Cl} \end{matrix}$ (*Piromorfita*) que puede representarse también del modo siguiente: $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}^{\text{v}}_3, (\text{NO}_3)_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ el primero, $(\text{PO}_4\text{HPb}^{\text{v}})_2, \text{Cl}_2\text{Pb}$ el segundo, y $(\text{PO}_4)_3\text{Pb}_4(\text{PbCl})'$ el tercero, cuya fórmula es análoga á la de la *mimetesa* ó cloroarseniato de plomo $(\text{AsO}_4)^{\text{v}}_3\text{Pb}^{\text{v}}_4(\text{PbCl})'$. Y fórmulas parecidas tienen los *cloroboratos, nitroso-nitratos y nitro-boratos* del mismo metal, los *nitratos-sulfuros de mercurio, los cloro-plato sulfitos*, etc.

C.)—Los compuestos amoniacaes (metalaminas, etc.) tienen generalmente denominaciones que indican la cantidad ó el nú-

(1) A todos los sulfatos dobles representables por fórmulas análogas á la primera consignada $((\text{SO}_4)_4\text{M}_1\text{V}_2\text{M}'_2, 24\text{H}_2\text{O})$ se les denomina *alumbres*; y si lo fuesen por otras semejantes á la segunda $((\text{SO}_4)_2\text{M}^{\text{v}}\text{M}'_2, 6\text{H}_2\text{O})$ se llaman *sulfatos dobles de la série magnésiana*.

mero de moléculas de amoniaco que entran en el compuesto. Se nombran por ejemplo, *los compuestos amoniacaes cobalticos* con los nombres de *cloruro cobaltico hexamoniacaal*, *octamoniacaal*, *decamoniacaal*, *dodecamoniacaal*, y también por razón del color que poseen se denominan *dicrocobálticos* los primeros, *praseocobálticos* los segundos, *róseo y purpúreocobálticos* los terceros, y *luteocobálticos* los últimos.

Para los compuestos del *platino* se adoptan la nomenclatura propuesta por BLOMSTRAND y CLEVE, y para los del *iridio* la de HUGO MÜLLER, etc.

Para los del mercurio se admiten los radicales *mercurio-diamónium*, *dimercuri-diamónium*, *trimercuri-diamónium*, etc.

Y por último: para designar otros compuestos amoniacaes complejos se consideran como *amónios sustituidos*.

Así el *cloruro cuproso diamoniacaal* $\text{Cl}_2\text{Cu}^2, 2\text{NH}_3$ se denomina *cloruro cuprodiamonium* suponiendo la constitución $\left\{ \begin{array}{c} \text{CuNH}_3\text{Cl} \\ | \\ \text{CuNH}_3\text{Cl} \end{array} \right\}$, el *cloruro de zinc diamoniacaal* se llama *cloruro de zincamonium* $\left\{ \begin{array}{c} \text{ZnNH}_3\text{Cl} \\ | \\ \text{ZnNH}_3\text{Cl} \end{array} \right\}$. Y para los derivados *hidroxilados*, *nitroxilados*, etc.

de estos compuestos, se adoptan nombres que indican ó expresan los cuerpos constituyentes como, por ejemplo, *cloruro de hidroxilo dimercuriamonium* para el cuerpo $\left[\left(\text{N}^+\text{H} \begin{array}{l} \diagup \text{Hg}'' \\ \diagdown (\text{HgO}) \end{array} \right) \text{Cl} \right]$ y *óxido de hidroxilo dimercuriamonium* para el $\left[\left(\text{N}^+\text{H} \begin{array}{l} \diagup \text{Hg} \\ \diagdown \text{Hg}(\text{OH}) \end{array} \right) \text{O} \right]$.

Otras veces como en los derivados *nierilados* ó *nitrocobaltaminas* se atiende al color de los compuestos y se denominan *croceo*, *xanto* y *flavo cobálticos*.

Finalmente: hay compuestos como los *fosfomolibdatos*, *difosfomolibdatos*, *fosfotungstatos*, *borotungstatos*, *sílicotungstatos*, etc. cuyos nombres corresponden á cuerpos cuya composición no está bien definida en todos los casos.

Otras veces como en los derivados *nierilados* ó *nitrocobaltaminas* se atiende al color de los compuestos y se denominan *croceo*, *xanto* y *flavo cobálticos*.

Finalmente: hay compuestos como los *fosfomolibdatos*, *difosfomolibdatos*, *fosfotungstatos*, *borotungstatos*, *sílicotungstatos*, etc. cuyos nombres corresponden á cuerpos cuya composición no está bien definida en todos los casos.

(1) La nomenclatura de los compuestos del carbono (orgánicos) la expondremos en la parte descriptiva, y al fin de ella haremos un resumen de la que corresponde á todos los grupos admitidos hasta hoy.

Residuos halogénicos de los compuestos ácidos oxihidrogenados más importantes, y nombres de las sales á que dan origen uniéndose con los metales.

FÓRMULAS DE LOS RESÍDUOS HALOGENÍCOS.	NOMBRES DE LAS SALES A QUE DAN ORIGEN.
(ClO)' (ClO ₂)' (ClO ₃)' (1) (ClO ₄)'	Hipocloritos. Cloritos. Cloratos. Percloratos.
(SO ₃)'' (SO ₂)'' (SO ₄)'' (SO ₄)' = $\frac{1}{2}$ (S ₂ O ₈)'' (S ₂ O ₃)'' (S ₂ O ₅)'' (S ₂ O ₆)'' (S ₂ O ₇)'' (S ₅ O ₆)'' (S ₄ O ₆)'' (2) (S ₅ O ₆)''	Hidrosulfitos. Sulfitos. Sulfatos. Persulfatos. Hipsulfitos ó sulfosulfatos. Anhidrodisulfitos. I. (E. P.) (Disulfitos). Dithionatos. Anhidrodisulfatos. I. (E. P.) (Disulfatos). Trithionatos. Tetrathionatos. Pentathionatos.
(NO)' (NO ₂)' (NO ₃)'	Hiponitritos. Nitritos. Nitratos.
(PO ₃ H ₂)' (PO ₃ H)' (P ₂ O ₆) ^{IV} (PO ₃)' (P ₂ O ₇) ^{IV} (PO ₄) ^{III}	Hipofosfitos. Fosfitos. Hipofosfatos. Metafosfatos. Anhidrodifosfatos. I. (E. P.) (Pirofosfatos). Orthofosfatos.
(AsO ₂)' (AsO ₃ H)' (As ₂ O ₇) ^{IV} (AsO ₄) ^{III}	Metarsenitos. Arsenitos. Anhidrodiantimoniatos. I. (E. P.) (Piroarseniatos). Orthoarseniatos.
(SbO ₂)' (SbO ₃)' (SbO ₄) ^{III} (Sb ₂ O ₇) ^{IV}	Metantimonitos. Metantimoniatos. Orthoantimoniatos. Anhidrodiantimoniatos. I. (E. P.) (Piroantimoniatos).

(1) Los residuos halogénicos de los ácidos formados por el bromo y iodo tienen fórmulas análogas, salvo el del *per-iódico*, cuyo residuo es (IO₆)^V, existiendo los *anhidroiódatos* 1 y 2, y diversos *anhidropoliódatos*.

(2) Los residuos halogénicos de los ácidos formados por el selenio y telurio tienen fórmulas análogas.

(BO ₂)'	}	Metaboratos.
(BO ₃)''		Boratos.
(B ₄ O ₇)''		Anhidrotetraboratos. 5. (E. P.) (Biboratos).
(BiO ₃)'	}	Bismutitos (Meta?)
(BiO ₅)'		Bismutatos (Meta).
(VaO ₅)'	}	Metavanadatos.
(Va ₂ O ₇) ^{IV}		Anhidrodivanadatos 1. (E. P.) (Pirovanadatos).
(VaO ₄)'''		Orthovanadatos.
(NbO ₃)'	}	Metaniobatos.
(Nb ₂ O ₇) ^{IV}		Anhidrodiniobatos 1. (E. P.) (Pirioniobatos).
(NbO ₄)'''		Orthoniobatos.
(TaO ₃)'		Metatantalatos.
(CO ₃)''		Carbonatos.
(SiO ₃)''	}	Metasilicatos.
(SiO ₄) ^{IV}		Orthosilicatos.
(Si ₅ O ₈) ^{IV}		Anhidrotrisilicatos. 4. (E. P.)
(Si ₅ O ₇) ^V		Anhidrotrisilicatos. 5. (E. P.)
(SnO ₂)''	}	Estannitos.
(SnO ₃)''		Metaestannatos. (Estannatos).
(SnO ₄) ^{IV}		Orthoestannatos.
(SnO ₅ O ₁₅) ^X		Pentametaestannatos normales. (Metaestannatos).
(TiO ₃)''	}	Metatitanatos.
(TiO ₄)'		Orthotitanatos.
(ZrO ₃)''	}	Metazirconatos.
(ZrO ₄) ^{IV}		Ortozirconatos.
(Cr ₂ O ₄)''	}	Cromitos.
(CrO ₄)''		Cromatos.
(CrO ₄)'		Percromatos?
(Cr ₂ O ₇)''		Anhidrodicromatos. 1. (E. P.) (Dicromatos).
(Cr ₃ O ₁₀)''		Anhidrotricromatos. 2. (E. P.) (Tricromatos).
(MoO ₄)''	}	Molibdatos.
(Mo ₇ O ₂₄) ^{VI}		Anhidroheptamolibdatos. 4. (E. P.)
(10MoO ₅ , PO ₄)'''		Fosfomolibdatos.
(5MoO ₃ , 2PO ₄)'''		Difosfopentamolibdatos.
(TuO ₄)''		Tungstatos.

$(\text{Tu}_4\text{O}_{15})''$	Anhidrotetratungstato. 3. (E. P.) (Se denominan metatungstato).
$(\text{Tu}_{12}\text{O}_{41})_x$	Anhidroduodecitungstato. 7. (E. P.) (Se denominan paratungstato).
$(\text{P}_5\text{O}_5(\text{TuO}_5)_{20}\text{O}_8)^{16}$ $(\text{B}_2\text{O}_5(\text{TuO}_5)_9\text{O}_2)^{14}$ $(\text{B}_2\text{O}_5(\text{TuO}_5)_{14}\text{O}_2)^{14}$ $(\text{SiO}_2(\text{TuO}_5)_{10}\text{O}_4)^{VIII}$ $(\text{SiO}_2(\text{TuO}_5)_{12}\text{O}_4)^{VIII}$	Fosfortungstato. Borotungstato. Sílicodecitungstato. Silicoduodecitungstato.
$(\text{UrO}_4)''$ $(\text{Ur}_2\text{O}_7)''$ $(\text{UrO}_8)^{IV}$	Uranato? Anhidrodiuranato 1. (E. P.) (Diuranato). Peruranato.
$(\text{MnO}_3)''$ $(\text{Mn}_2\text{O}_5)''$ $(\text{Mn}_5\text{O}_{11})''$ $(\text{MnO}_4)''$ $(\text{MnO}_4)' = (\text{Mn}_2\text{O}_8)''$	Manganito. Anhidrodimanganito 1. (E. P.) (Sin nombre). Anhidropentamanganito 4. (E. P.) (Sin nombre). Manganato. Permanganato.
$(\text{Fe}_3\text{O}_4)''$ $(\text{FeO}_4)''$	Ferrito. Ferrato.
$(\text{Al}_2\text{O}_4)''$	Aluminato.
$(\text{ZnO}_3)''$	Zincato.
$(\text{Pb}_2\text{O}_5)''$ $(\text{PbO}_5)''$	Plumbito. Plumbato.
$(\text{RuO}_4)''$ $(\text{RuO}_4)'$	Rutenato. Perrutenato.
$(\text{RhO}_4)^{IV}$ $(\text{Rh}_2\text{O}_6)^{VI}$	Rodato? Sexquirrodato.
$(\text{PdO}_2)''$ $(\text{PdO}_4)^{IV}$	Paladito. Paladato.
$(\text{IrO}_2)''$ $(\text{Ir}_2\text{O}_6)''$	Iridato. Sexquiridato?
$(\text{PtO}_2)''$ $(\text{PtO}_4)^{IV}$	Platinito. Platinato.
$(\text{OsO}_4)''$ $(\text{Os}_2\text{O}_5\text{N}_2)$	Osmio. Osmiamato.
$(\text{AuO}_2)'$	Metaurato.

INDICE

I.

	<u>PÁGINAS</u>
Cuerpos.—Mundo físico.—Atributos del mundo físico	1
Esencia de los cuerpos	2
Fenómenos: su clasificación.—Diferencia entre los fenómenos físicos y químicos	4
Factores primordiales de los fenómenos que los cuerpos nos presentan.—Materia	5
Energía	7
Fuerza. (Definiciones filosófica, material ó física, y mecánica) .	11
Principios de la conservación de la materia y de la energía.— Entropía de la energía	14
Tiempo	17
Espacio	19
Masa.—Fuerza viva	21
Trabajo.—Energía total de un sistema de cuerpos.—Unidades físicas de uso frecuente en Química.—Equivalente mecánico del calor y equivalente térmico del trabajo: su importancia . . .	22

II.

Estados físicos de los cuerpos	30
Cambios del estado físico de los cuerpos.—Fusión	34
Fundamento del procedimiento basado en las variaciones del punto de fusión para determinar los pesos moleculares	36
Solidificación.—Vaporización	40
Licuefacción.—Estado crítico.—Temperatura, presión y volumen críticos	46
Estado sólido amorfo y cristalino.—Cristalización	50
Procedimientos para cristalizar los cuerpos	51
Sistemas cristalinos	58
Hemiedría	55
Cuerpos isomorfos, isomeromorfos, hemimorfos, paramorfos, polimorfos é isopolimorfos.—Morfotropía	56

III.

PÁGINAS.

Antigua clasificación de los cuerpos naturales en reinos.—Substancias inorgánicas, orgánicas y organizadas.	58
Definición de la Química General y su división.—Elementos químicos.	59
Número de los elementos químicos conocidos actualmente y su representación.	60
Cuerpos simples, símbolos y pesos atómicos.	62
Unidad y evolución de la materia.—Génesis de los elementos según William Crookes.	63
Grupos en que ha dividido Berzelius los elementos químicos.	65
Cuerpos compuestos.—Mezclas y combinaciones.	67
Elementóides ó metaelementos de W. Crookes.—Nombres que reciben los compuestos según el número de elementos de que constan.—División en grupos de los compuestos inorgánicos y orgánicos por las funciones químicas que desempeñan.	68
Hidrocarburos.	72
Alcoholes.	73
Fenoles.—Aldehídos.	75
Ketonas—Quinones.—Ácidos.—Aminas.	76
Amidas.—Representación abreviada de la composición elemental de los cuerpos compuestos: fórmulas prácticas ó experimentales.	77
Reacciones y ecuaciones químicas.	80
Materiales inorgánicos, orgánicos y organizados.	81
Análisis química en general.	82

IV.

Operaciones frecuentes en los laboratorios de Química y utensilios.—Separación mecánica de los diferentes componentes de un material inorgánico ú orgánico.	83
Pulverización.	85
Tamización.	87
Porfíndización y Levigación.	88
Disolución en general —Disolución de los sólidos.	89
Disolución de los líquidos.	114
Disolución de los gases.—Oclusión.	116
Precipitación.	119
Decantación —Filtración.	122
Coagulación —Loción.	126
Deseccación.	128
Calcinación.—Oxidación aerotérmica.—Escorificación.—Incineración.	129

	<u>PÁGINAS.</u>
Destilación	181
Sublimación.	186
Diálisis —Difusión gaseosa.—Transpiración (Atmólisis) —Esfusión.	187

V.

Análisis inmediata	141
Análisis elemental cualitativa y cuantitativa.—Caracteres de pureza de las especies químicas inorgánicas y orgánicas.	145
Análisis elemental inorgánica.—Reactivos y su clasificación.	146
Investigación de los metales y sus compuestos salinos.—Grupos analíticos.	150
Investigación de los metales incluidos en cada uno de los grupos analíticos.	151
Investigación de los metalóides y sus compuestos ácidos.	157
Investigación de los tres grupos analíticos de ácidos minerales.	163
Análisis especial de cada uno de los tres grupos de ácidos minerales.—Grupo sulfúrico.	166
Grupo halógeno ó clorhídrico.	173
Grupo nítrico.	180
Procedimientos físicos de análisis.	182
Análisis espectroscópica	184
Longitudes de onda en millonésimas de milímetro de las principales rayas de diversos metales	192
Aplicaciones del análisis espectral.	198

VI.

Análisis elemental orgánica.	201
Investigación cualitativa del carbono.	202
Investigación del hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.	203
Investigación del cloro, bromo y yodo.	204
Investigación del azufre.	205
Investigación del fósforo.—Investigación de los metales.	206
Investigación de otras substancias minerales.—Análisis cuantitativa elemental de los compuestos orgánicos	207
Valoración del carbono é hidrógeno	208
Modificaciones del procedimiento analítico anterior.	215
Valoración del nitrógeno en volumen.	216
Modificaciones.	219
Cálculos necesarios para llegar al conocimiento de la composición centesimal de las substancias orgánicas.	221
Valoración del nitrógeno al estado de amoniaco. (Will).	224

	<u>PAGINAS.</u>
Procedimiento de Peligot.	225
Procedimiento de J. Kjeldahl para la valoración del nitrógeno.— Descripción detallada y práctica de este procedimiento.	227
Valoración del cloro, bromo y yodo	237
Procedimiento de Carius para la valoración de los halógenos en la molécula orgánica.	238
Valoración del azufre y del fósforo.	239
Síntesis orgánica.	240

VII.

Atomismo químico moderno é hipótesis cinética atómico-molecular	243
Magnitud molecular.—Determinación del peso ó magnitud de las moléculas de los cuerpos.—Procedimientos físicos y químicos.	259
Procedimientos para determinar los pesos moleculares de los cuer- pos mediante la densidad de su vapor.—Aparatos y manipulación.	261
Procedimiento para determinar las densidades de los gases y va- pores —Procedimiento de V. Meyer -Aparato y manipulación.	264
Determinación de la densidad del vapor de un cuerpo mediante la velocidad del sonido.	268
Procedimiento de Bunsen para determinar la densidad de los ga- ses.—Aparato y manipulación.	269
Determinación de los pesos moleculares cuando los cuerpos no son gaseosos ni reductibles á vapor. —Cryoscopía.—Procedimiento cryoscópico de Raoul de Grenoble para determinar los pesos moleculares —Aparato y manipulación.	271
Procedimiento fundado en el descenso de la tensión de los vapo- res de las soluciones.	293
Ebulliometría—Procedimiento ebulliométrico de Beckmann para la determinación de los pesos moleculares.—Aparato y mani- pulación.	296
Procedimiento para la determinación de los pesos moleculares fundado en la presión osmósica.—Aparato y manipulación.	299
Procedimiento para la determinación de los pesos moleculares de los cuerpos líquidos mediante la tensión superficial —Capilari- métrico.—Aparato y manipulación	306
Determinación de los pesos moleculares mediante procedimientos químicos ---Procedimiento de adición	310
Procedimiento por sustitución.---Procedimiento de las transfor- maciones sucesivas	312
Indicación de los casos en que deben emplearse preferentemente los procedimientos antes estudiados para determinar los pesos moleculares.	314
Procedimientos para la determinación de los pesos atómicos.	315

Procedimiento para la determinación de los pesos atómicos denominado del máximo comun divisor molecular.	316
Procedimiento para determinar los pesos atómicos llamado de los calóricos específicos.. . . .	318
Procedimiento para la determinación de los pesos atómicos denominado del isomorfismo.	325
Otros procedimientos para determinar los pesos atómicos.—Procedimiento químico analítico.	330
Procedimiento por sustitución.—Aparato <i>French-Piñerúa</i>	332
Procedimiento sintético.	334
Procedimiento mixto.	335
Procedimiento físico electrolítico.	336
Volúmenes atómicos y moleculares.. . . .	337

VIII.

Determinación de las fórmulas empíricas de la substancias inorgánicas, y sus aplicaciones.	339
Valencia ó dinamicidad de los átomos de los cuerpos simples.	346
Valencia de los elementos	352
Números de coordinación de A. WERNER.	355
Restos, residuos ó radicales.	358
Acumulación de átomos en las moléculas inorgánicas y orgánicas	365
Funciones químicas	377
Grupos funcionales oxigenados.—Grupos funcionales nitrogenados	386
Grupos funcionales oxinitrogenados.	387

IX.

Antiguas teorías acerca de la constitución de los cuerpos —Dualismo.—Unitarismo. —Tipos químicos.	389
Fórmulas racionales.	405
Alotropía.	409
Isomería.—Polimería.—Tautomería ó Desmotropía.—Estereoisomería.	414
Cuerpos isómeros de posición y por compensación.	418
Cuerpos polímeros.	421
Cuerpos tautómeros	422
Isomería enantiomórfica	423
Isómeros <i>cis</i> y <i>cis-trans</i>	425
Transformaciones químicas en general.	431
Transformaciones directas é indirectas, inmediatas y provocadas,	

instantáneas y lentas, limitadas é ilimitadas, exotérmicas y endotérmicas.	436
Equilibrios químicos.	439

X.

Afinidad.—Antiguas teorías acerca de la causa interna de las transformaciones químicas de los cuerpos.	446
Teoría Newtoniana acerca de la afinidad.	452
Teoría de Berthollet acerca de la afinidad.	459
Antiguas teorías electroquímicas de la afinidad é ideas modernas.	465
Teoría termoquímica de la afinidad.	479
Principio de los trabajos moleculares.	489
Principio de la equivalencia calorífica de las transformaciones químicas.	490
Teorema de la reversibilidad del calor de combinación.—Teorema de las transformaciones simultáneas.	492
Teorema de los dos estados iniciales diferentes y el mismo final.—Teorema de los dos estados finales diferentes y el mismo inicial.	493
Teorema de las sustituciones.	494
Teorema de las reacciones indirectas.	495
Teorema de las reacciones incompletas.	496
Teorema de las transformaciones lentas.	497
Opiniones de los Químicos contemporáneos acerca de la afinidad.	508
Teoría electrocinética de Soante Arrhenius,	515
Teoría de Guldberg y Waage acerca de la afinidad.	519
Procedimientos modernos para determinar los coeficientes específicos de la actividad química de los cuerpos.	522
Procedimiento estático químico de Guldberg y Waage.	523
Procedimiento estático físico de Thomsen (1869).	525
Procedimientos de Ostwald.—1.º Fundado en las variaciones del peso específico.	526
2.º—Procedimiento fundado en la variación de los índices de refracción.	527
Procedimiento cinético de Wilhelmy.	528
Procedimiento de Soante Arrhenius.	530

XI.

Agentes externos influyentes en las transformaciones químicas.	535
Influencia del choque ó la percusión en las transformaciones químicas.	536
Influencia de las vibraciones sonoras en las transformaciones químicas.—Experiencias de Berthelot.	540
Influencia de la presión en las transformaciones químicas.	542

Experiencias y aparato de Walthère Spring.	545
Influencia del calor en las transformaciones químicas.—Experiencias de Pictet.	548
Influencia de la luz en las transformaciones químicas.. . . .	555
Excitantes ópticos y químicos.. . . .	560
Estudios de Namias.	563
Influencia de la electricidad en las transformaciones químicas.— Acción del arco eléctrico.—Acción de la chispa eléctrica.	565
Acción de la electricidad por influencia ó eflúvio eléctrico.	568
Reacciones características de cada una de las formas de la energía eléctrica antes citadas.. . . .	569
Acción de la corriente eléctrica.	570
Explicación de la influencia en las transformaciones químicas del llamado estado naciente de los cuerpos reaccionantes.	580
Influencia de un cuerpo en estado de transformación química sobre otros que se hallan en presencia	581
Influencia en las transformaciones químicas de los llamados agentes de contacto.—Influencia en las transformaciones químicas de un cuerpo capaz de combinarse con los productos de la reacción.	582
Influencia de una pequeña cantidad de un cuerpo sirviendo de intermediario en las reacciones químicas.. . . .	583
Influencia de los cuerpos denominados fermentos en las transformaciones químicas.—Fermentos minerales.—Fermentos orgánicos solubles.—Fermentos figurados.—Fermentaciones más importantes.	584
Influencia en las transformaciones químicas de la masa de los cuerpos reaccionantes.	588

XII.

Equilibrios químicos.	591
Disociación.	592
Equilibrios producidos por el calor en sistemas heterogéneos.	597
Equilibrios producidos por el calor en sistemas homogéneos	600
Leyes de las reacciones limitadas producidas por el calor.. . . .	603
Equilibrios sólo producidos por dos reacciones químicas inversas (sin la intervención del calor)..	604

XIII.

Leyes á que están sometidas las transformaciones químicas.—1. ^o Leyes de las reacciones ilimitadas.—A. Leyes relativas á las masas.—I. Ley de LAVOISIER ó de los pesos.	610
---	-----

II.—Ley de PROUST ó de las proporciones definidas.	611
III.—Ley de DALTON ó de las proporciones múltiples.	613
IV.—Ley de WENZEL y RICHTER ó de las proporciones recíprocas.	615
Números proporcionales de PATTISSON MUIR.—Deducción de las fórmulas modernas á partir de los números proporcionales.	619
V.—Ley de los volúmenes ó de GAY-LUSSAC.	623
B.—Leyes relativas á la energía.	625
2.º—Leyes de las reacciones limitadas ó reversibles.—Principio de MR. LE CHATELLIER.	627

XIV.

Clasificaciones químicas.	629
Clasificaciones propuestas para el estudio de los cuerpos inorgánicos.	630
Clasificación de THENARD modificada.	631
Clasificación de los elementos químicos fundada en la valencia.	632
Clasificación periódica de D. MENDELÉEFF.	635
Sistema biogénico de los cuerpos simples por G. WENDT.	641
Clasificación adoptada por el autor de esta obra para el estudio de las substancias inorgánicas.	644
Clasificaciones propuestas para el estudio de las substancias orgánicas.	645
Antigua clasificación de J. LIEBIG.	647
Clasificación de MR. CH. GERHARDT.	647
Clasificación de BERTHELOT.	649
Clasificación de WURTZ.	650
Clasificación de A. NAQUET.	651
Clasificación adoptada por el autor de esta obra para el estudio de las substancias orgánicas.	652

XV.

Nomenclatura química en general.	656
Nomenclatura de los elementos químicos.	658
Nomenclatura de los cuerpos inorgánicos binarios.—1.º—Compuestos resultantes de la unión de un metalóide y un metal.—A) —Combinaciones binarias no oxigenadas constituidas por un metalóide y un metal.	659
B) —Combinaciones binarias oxigenadas constituidas por un metal y el oxígeno.	663
2.º—Compuestos originados por dos metalóides.—A).—Compuestos binarios metaloidéos no hidrogenados, ni oxigenados.	667

B).—Compuestos binarios formados por el hidrógeno y un metalóide cualquiera excepto el oxígeno..	669
C).—Compuestos binarios formados por un metalóide y el oxígeno.	671
3. ^o —Compuestos constituidos por dos metales.	672
Nomenclatura de los cuerpos inorgánicos ternarios.—1. ^o —Compuestos inorgánicos ternarios de función ácida.—A).—Compuestos ternarios oxigenados de función ácida (oxácidos).	673
B).—Compuestos ternarios ácidos no oxigenados.. . . .	678
2. ^o —Compuestos inorgánicos ternarios de función básica.. . . .	679
3. ^o —Compuestos inorgánicos ternarios de función salina.—1. ^o —Sales neutras	681
2. ^o —Sales ácidas.—3. ^o —Sales básicas.	682
4. ^o —Sales dobles.—5. ^o —Sales mixtas.	683
4. ^o —Compuestos inorgánicos de función compleja.—1. ^o —Sales ácidas	686
2. ^o —Sales básicas.	688
3. ^o —Sales dobles ternarias.—4. ^o —Sales mixtas ternarias y otros compuestos también ternarios.	691
Nomenclatura de los compuestos formados de más de tres elementos.—A).—Sales dobles anfídeas.—B).—Sales mixtas formadas de más de tres elementos	692
C).—Compuestos amoniacales complejos (metalaminas, etc.).	693
Residuos halogénicos de los compuestos ácidos oxihidrogenados más importantes, y nombres de las sales á que dan origen uniéndose con los metales.	694-96

FIN.

ADICIONES Y CORRECCIONES

Pág. 17.—Léase en la línea 16 *completamente* en vez de *complete-mente*.

Pág. 50.—Léase en la línea 29 *terminadas* en vez de *erminadas*.

Pág. 65.—Léase en la línea 24 *especialmente* en vez de *especipalmente*.

Pág. 68.—Léase en la línea 6 *careciendo por consiguiente* en vez de *por tanto*.

Pág. 71.—Léase en la línea 28 *Ketonas* en vez de *Ketomas*.

Pág. 81.—Léase en la línea 9 *producen dos moléculas* en vez de *una molécula*; y en la línea 21 *formeno* en vez de *fermeno*.

Pág. 107.—Léase en la línea 22 *PERSON* en vez de *FERSON*.

Pág. 130.—Léase en la línea 2 *pirofosfato magnésico amónico* en vez de *pirofosfato magnésico*.

Pág. 151.—Léase en la línea 36 *(Bi)* en vez de *(B)*.

Pág. 185.—Léase en la línea 1 *blanca* en vez de *blanda*.

Pág. 194.—Léase en la línea 9 *hilo* en vez de *kilo*.

Pág. 201—Léase en la línea 10 *combinaciones orgánicas: estos son en vez de combinaciones orgánicas, estas son*

Pág. 228.—Léase en la línea 2 *haberle* en vez de *haberse*; en la 10 *En cuanto* en vez de *Y en cuanto*; y en la 22 *un vaso de ERLÉNMEYER V ó D* en vez de *V ó C*.

Pág. 251.—Léase en la línea 22 la cantidad $0,^{mg}08935$ en vez de $0,^{gm}08935$.

Pág. 271.—Léase en la línea 18 (pág. 284) en vez de (pág. 281).

Pág. 273.—Léase en la línea 2 *solidifique* en vez de *modifique*.

Pág. 336.—Adiciónese á la fórmula línea 32 lo siguiente:

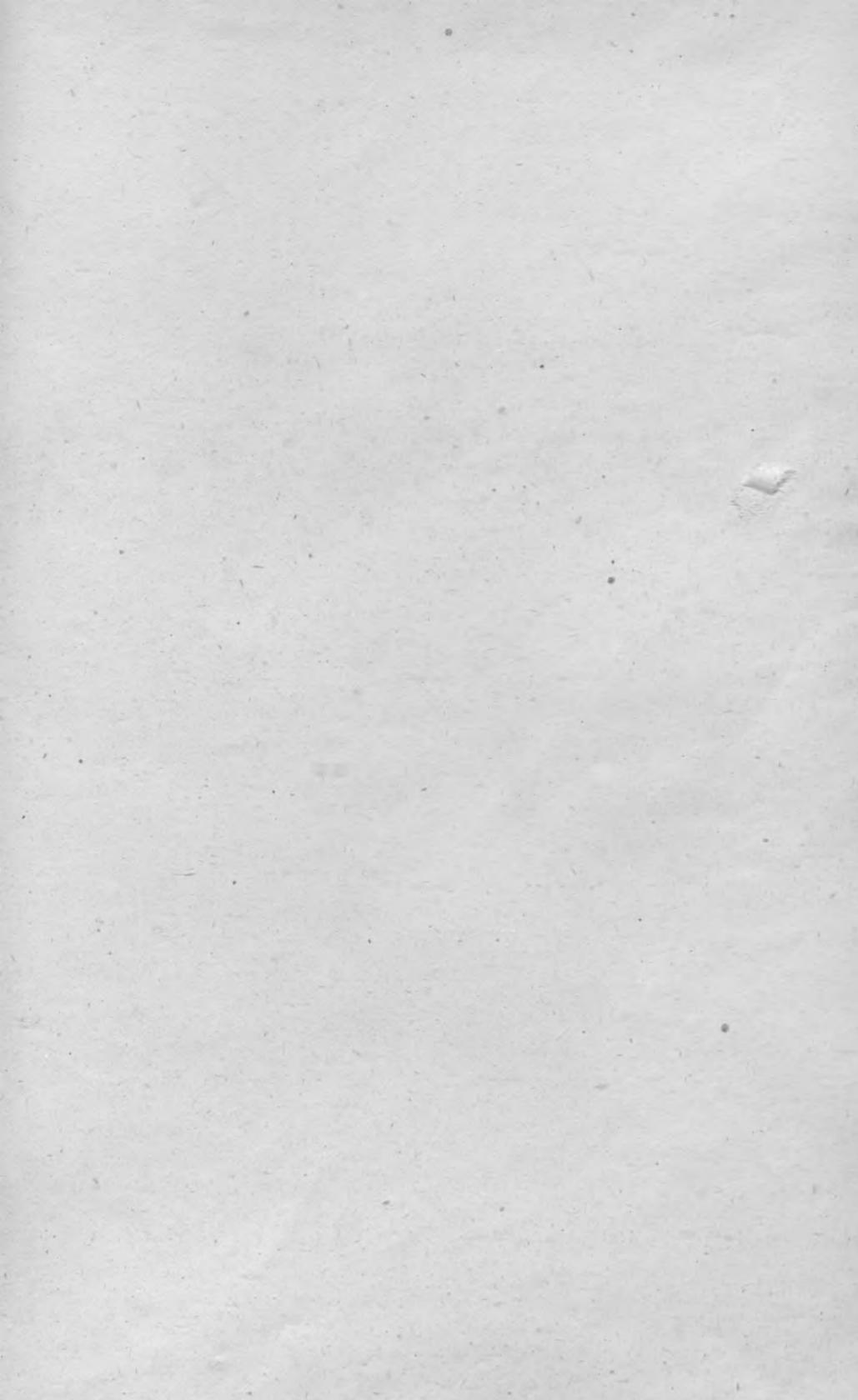
La proporción de que se deriva la fórmula es la que sigue: cantidad en peso de residuo halogénico del nitrato de plata empleado (0'312—0'198) es á la cantidad en peso de la plata obtenida (0'198) por electrólisis, como el peso molecular *Pm* del residuo halogénico (62'04) es al peso atómico (*Pa*) de la plata. Para averiguar la cantidad en peso del residuo halogénico del nitrato de plata empleado, basta restar del peso de este el de la plata obtenida electrolíticamente, pues así resulta en efecto $\text{NO}_3\text{Ag} - \text{Ag} = \text{NO}_3$, y sustituyendo las fórmulas por sus valores $0'312 - 0'198 = 0'114$.

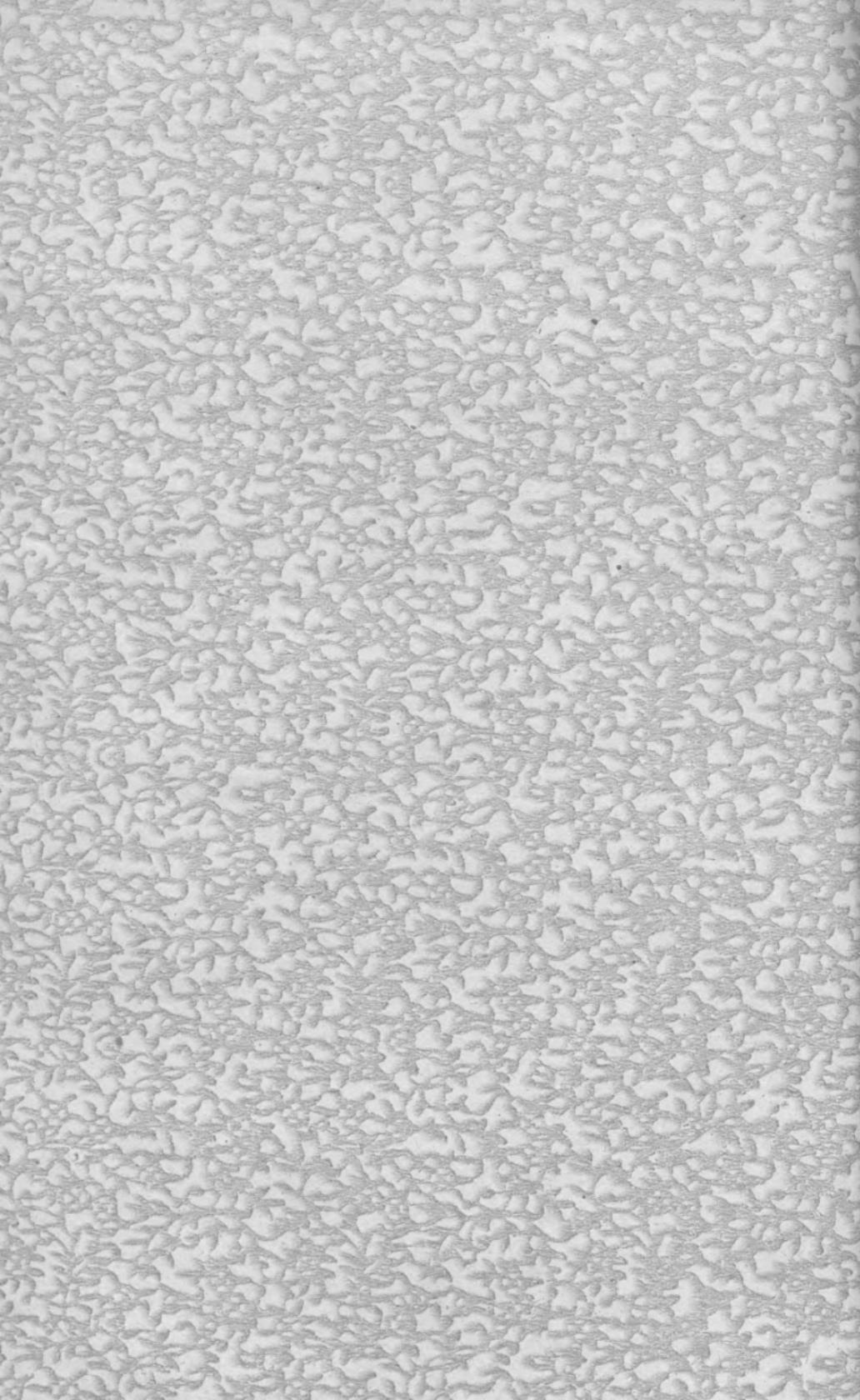
Pág. 393.—Léase en línea 2 *formas de reacción* en vez de *formas de*.

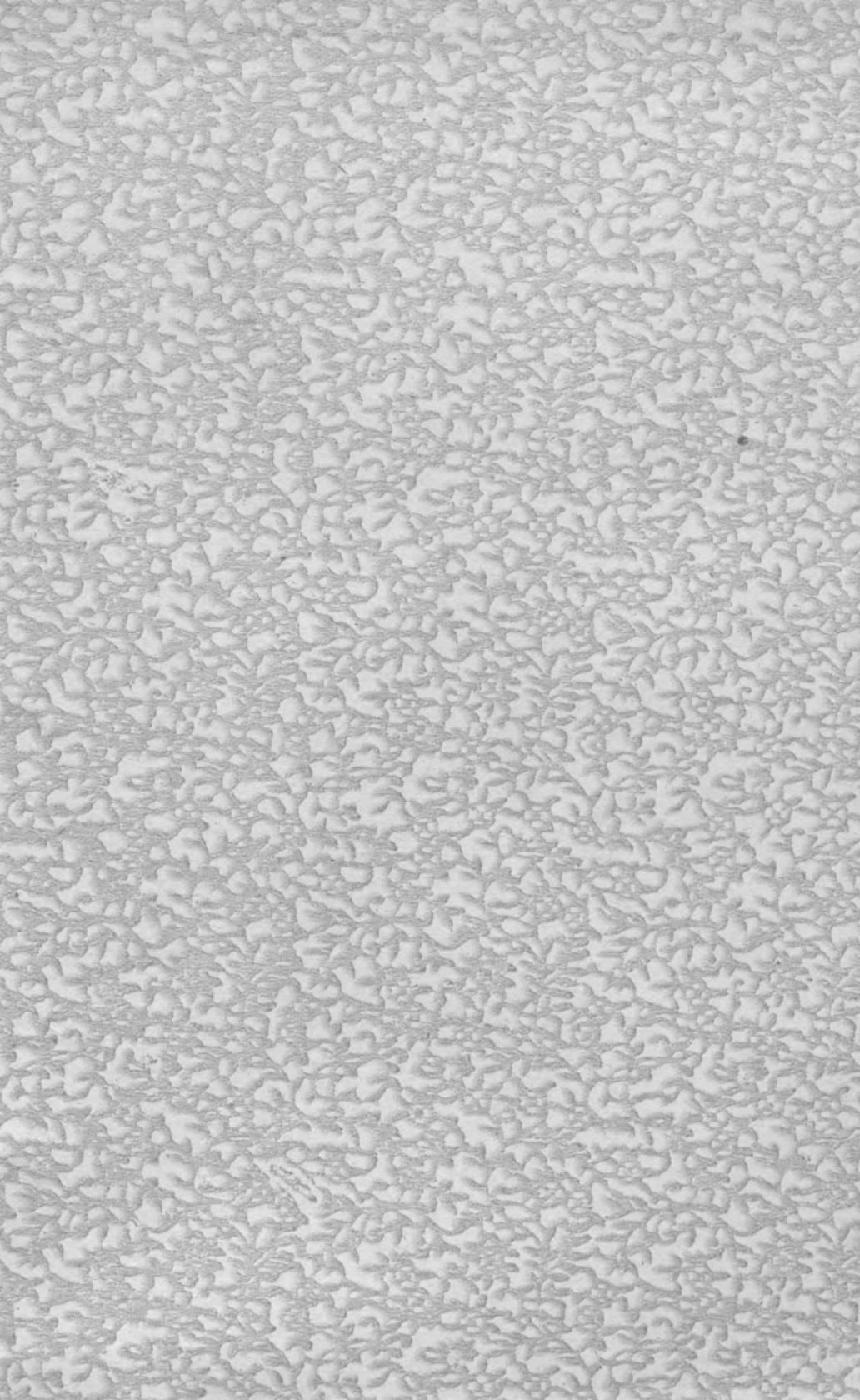
Pág. 604.—Léase línea 21 **sólo por** en vez de **por solo**.

Pág. 631.—Léase línea 1 *Thenard* en vez de *Tenard*.

Pág. 694.—Léase línea 33 *anhidrodiarseniatos 1. (E. P)* en vez de *anhidrodiantimoniatos 1. (E. P.)*









PINERUA

1897

QUÍMICA
MODERNA

G 23901