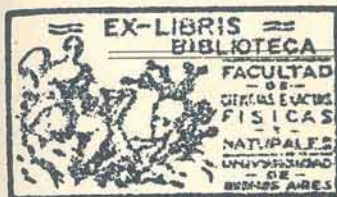


# CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química



Director: AGUSTIN BLANCO

## LA PRIMERA PODA DE NUESTRO PLAN DE ESTUDIO

*El C. D. de nuestra Facultad, en su sesión del 14 de noviembre de 1932, aprobó un nuevo plan de estudio para el Doctorado en Química, en base a un proyecto del consejero Deulofeu. El consejero Rumi, miembro informante de la 3ª Comisión de enseñanza, dió los fundamentos de las reformas.*

1.º *Adopción de un plan único para todos los alumnos, no subsistiendo por lo tanto las materias optativas.*

2.º *Intensificación de la enseñanza de las materias básicas, para llenar una necesidad sentida y exteriorizada por la Escuela, en una forma practicable dentro del horario que puedan cumplir los alumnos.*

3.º *Mantenimiento de la enseñanza profesional con la intensidad actual.*

— *Para poder cumplir el 2º propósito ha debido proyectarse la supresión de algunas asignaturas como ser: Dibujo, Zoología, Botánica y Tecnología mecánica.*

La conciencia del camino seguido por las universidades modernas, hoy definidas como centros de investigación; la repugnancia instintiva hacia el destino burocrático, fatal en la trayectoria de la enseñanza tradicional, pragmática, finalista y acomodaticia; la contemplación del fracaso de tal enseñanza en el intento de empresa realmente constructiva y personal; tales son los motivos que impulsan cada vez con más firmeza al estudiantado de química a exigir profundas reformas en el espíritu de la enseñanza de su especialidad.

La supresión de algunas materias del recargado plan de estudios — acordada recientemente por el H. Consejo Directivo a propuesta del Dr. Deulofeu — ha sido recibida con explicable júbilo. Se trata de asignaturas tradicionalmente vinculadas con aquella química, vagamente diferenciada, más ciencia natural que exacta, que ya no existe en los modernos centros de

enseñanza donde crece vigorosa y fecunda asociada a la física y a la matemática.

Nuestra escuela ya tiene ejemplos de profesores dedicados por entero a la investigación y la docencia; con esta primera poda de su agobiador plan de estudio, se alivia al estudiante de preocupaciones infructuosas como son las de asistir, oír, copiar, ejecutar y, finalmente, repetir cosas que jamás le valdrán, como químico, la centésima parte de lo que hubiera adquirido en el mismo tiempo en el laboratorio de química, tantas veces abandonado para cumplir ese casillero absurdo que constituye el horario de estudio elaborado anualmente en la secretaría, a regla, reloj y compás y que parece no haber hecho pensar aún a los profesores que ese papel de oscilador impuesto al alumno es incompatible con el cerebro humano, que se resiste a tan frecuentes cambios de actividad en virtud de una saludable inercia de funcionamiento.

Porque cada uno de los estudiantes de química comprende que se está agotando sus energías con programas insensatos, con exámenes numéricamente extenuantes, con una excesiva subdivisión de la enseñanza y que a esta obra concurren los profesores por no poner de manifiesto su personalidad — la primera de las condiciones del maestro — ya que repudian en privado lo que aceptan todos los días sin rebelarse contra la mano de hierro de la burocracia que es, realmente, el primer factor directivo de las relaciones y funciones académicas.

No se engañará pues fácilmente el estudiantado con la ilusión de que todos los males se disipen con tan pocas conquistas — aunque efectivas y muy promisoras.

Se precisa que muy pronto sean reforzadas con otras más radicales. Y se precisa que ello sea pronto. Antes que los profesores genuinos, los que han resuelto dedicar su vida a la cátedra y la investigación, sean vencidos a mansalva por un ambiente viciado y antes de que estas horas rescatadas del pseudoestudio para el verdadero trabajo, sean malversadas por el espíritu de rutina.

Nadie ha levantado la voz frente a las definiciones realmente bochornosas de nuestro medio universitario formuladas con autoridad y valentía; deber es de todos, incluso de los inculpados, corregir — ¡y pronto! — tales aberraciones.

---

## TEORIA DE LOS ELECTROLITOS

### I

A fines del siglo XVIII se observaron por primera vez relaciones entre fenómenos eléctricos y fenómenos químicos. Priestley y Cavendish descubrieron la combinación del oxígeno con el nitrógeno del aire por acción de la chispa eléctrica. Más o menos en la misma época Van Marum descompuso distintas sustancias mediante descargas eléctricas y Paets van Troostwijk y Deimann llegaron en la misma forma a descomponer el agua. Estas descomposiciones no eran provocadas directamente por la energía eléctrica, eran efectos térmicos de la descarga y por lo tanto su estudio no podía conducir al descubrimiento de las relaciones de la energía eléctrica con la energía química.

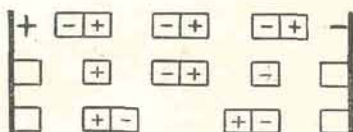
La historia de la electroquímica comienza con el descubrimiento de la pila por Volta (1800). Hasta entonces, los únicos medios de obtener electricidad eran las máquinas electrostáticas y los electróforos; actualmente sabemos que la electricidad así obtenida, posee altos potenciales y aparece en pequeñas cantidades, y sabemos también que la acción química de la electricidad, es proporcional a la cantidad y no al potencial; por lo tanto, es explicable que hayan pasado desapercibidas las acciones químicas de la corriente eléctrica, hasta disponer de fuentes de electricidad más caudalosas.

Volta contribuyó poco o nada al desarrollo de la electroquímica; por su teoría del *contacto* creía haber realizado con la pila el móvil perpetuo; según él, la electricidad se originaba

de la nada al poner en contacto dos conductores. Las transformaciones que en mayor o menor grado sufrían estos conductores, eran fenómenos accesorios sin importancia alguna, a pesar de haber sido ya observados por Galvani. El verdadero fundador de la electroquímica es Ritter; debe considerársele, por haber sido el primero en comprender que la causa de la electricidad de contacto son los fenómenos químicos (oxidaciones) que siempre se producen al aparecer cargas eléctricas. Independientemente, pero al mismo tiempo que Nicholson y Carlisle, descompuso el agua en hidrógeno y oxígeno por medio de la pila. Estos últimos investigadores observaron la aparición de ácido y álcali en los alrededores de los polos y creyeron que el galvanismo creaba sustancias. Davy fué quien tuvo el mérito de demostrar que el ácido y el álcali se originaba de las sustancias disueltas en el agua y que la corriente sólo producía la descomposición y el transporte hasta los electrodos. Guiado por estas ideas, consiguió descomponer la potasa y la soda, descubriendo al potasio y al sodio. Al mismo tiempo, Berzelius e Hisinger estudiando la descomposición de las sales de los metales alcalinos y alcalino-térreos, obtenían siempre ácidos en un polo, y álcalis en el otro. Este hecho les dió base para la *teoría dualista*, que tanta influencia tuvo en el desarrollo de la química. De acuerdo con esa teoría, las sales estaban formadas por un óxido ácido electronegativo, y por un óxido básico electropositivo; la descomposición por la electricidad se debía a la atracción que ejercían los electrodos sobre las partes de la sal de polaridad contraria, atracción que debía ser función de la distancia a los electrodos.

Un hecho importante y obscuro, era el que en todas las electrólisis, aparecían los productos de la descomposición en los electrodos y no en el seno de la solución; para explicarlo, Grottuss concibió una teoría de la electrólisis de interés actual, por haber sido adoptada recientemente (1928) por Hückel, para explicar la gran movilidad de los iones H y OH. La teoría de Grottuss supone que la moléculas están formadas por átomos cargados eléctricamente, que al introducir los electrodos se orientan, quedando sus átomos positivos dando frente al polo negativo y viceversa (a); inmediatamente de producida la orientación, las moléculas próximas a los electrodos en-

tregan los átomos de signo contrario que quedan descargados sobre ellos (*b*), y dejan en libertad al otro átomo cargado que busca compañero en la molécula próxima (*c*); se produce en-



tonces una reorientación y se repite el ciclo de transformaciones.

En 1830, Faraday inicia sus trabajos, teniendo como objetivo comprobar si la electricidad de frotamiento era idéntica a la galvánica; con este fin, elige, como propiedades de la corriente susceptibles de medida, la descomposición química y la desviación de una aguja imantada, y establece que, para desviaciones iguales corresponden, en igualdad de tiempo, cantidades iguales de sustancias descompuestas, cualquiera que sea el origen de la electricidad utilizada. Trata luego de buscar la relación existente entre la cantidad de electricidad y la masa de sustancias descompuestas, y establece su primera ley de la electrólisis que puede enunciarse como sigue: *Las cantidades descompuestas de una sustancia determinada, son siempre proporcionales a las cantidades de electricidad que han pasado por el circuito, cualesquiera que sean las condiciones de la operación.*

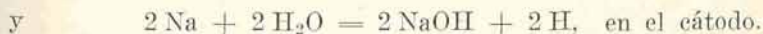
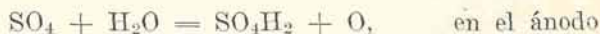
Intercalando en serie distintas soluciones, con lo cual hacía pasar la misma cantidad de electricidad por todas, obtuvo su segunda ley: *Las masas de los elementos puestos en libertad por la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a los equivalentes químicos de los elementos.* De la segunda ley, resulta que para depositar un equivalente químico de un elemento cualquiera, se necesita la misma cantidad de electricidad. Esta cantidad es por lo tanto una constante universal, denominada actualmente *faraday*, y de acuerdo con medidas recientes es igual a 96 500 coulombs.

A pesar de haber descubierto estas leyes, las ideas de Faraday sobre la electrólisis no eran muy claras; creía que era un

fenómeno semejante a la polarización de un dieléctrico, y en varias ocasiones estuvo en contradicción con sus propias leyes. Sin embargo, sus investigaciones dilucidaron gran número de cuestiones no bien comprendidas hasta su época. Para comprobar la teoría de Berzelius, de que la fuerza que ejercían los electrodos sobre los átomos cargados, era función de la distancia a los electrodos, en una solución donde ya existían dos electrodos, mientras pasaba la corriente, introdujo otros dos electrodos conectados a un galvanómetro y al desplazarlos en la dirección de la corriente, el galvanómetro no acusaba variación alguna; este resultado lo indujo a admitir la existencia de una fuerza eléctrica constante entre los electrodos, semejante a la caída de potencial existente en un conductor metálico, conocida ya por los trabajos de Ohm (1827). Demostró además que toda la masa del electrolito contenida entre los electrodos toma parte en la conducción y creó la nomenclatura que se utiliza en la actualidad, denominando *electrolito*, a toda sustancia que disuelta o fundida conduce la corriente, descomponiéndose; la descomposición se produce en los lugares donde entra y sale la corriente, llamándolos por este motivo, *electrodos*; al de entrada *ánodo* (polo +) y al de salida *cátodo* (polo -). Según Faraday, la corriente descomponía al electrolito en partículas cargadas, que denominó *iones*, por ser las encargadas de transportar la electricidad; pero es necesario hacer notar, que el único parecido existente entre los iones actualmente admitidos y los de Faraday, se reduce a la función de transportar la corriente eléctrica. Los iones podían tener cargas positivas o negativas; a los primeros, por dirigirse al cátodo, los denominó *cationes*; y *aniones*, a los otros. Siguiendo la costumbre consideró como dirección de la corriente la de decrecimiento de la tensión positiva, es decir la dirección en que se mueve la electricidad positiva.

Una cuestión importante quedaba por resolver y era la de la constitución química de los iones. En el caso de las sales haloideas, después de los trabajos de Davy demostrando la naturaleza elemental de los halógenos, no había dificultades; para el ClK, por ejemplo, no quedaba más posibilidad que admitir como anión al átomo de cloro cargado negativamente y como catión al de potasio cargado positivamente. Tratándose

de sales oxigenadas las ideas de Berzelius conducían a resultados que estaban en contra de las leyes de Faraday. Un ejemplo hará comprender esta clase de discrepancias. Berzelius representaba al sulfato de sodio de la siguiente manera:  $\text{SO}_3\text{Na}_2\text{O}$ . El óxido ácido y el óxido básico se mantenían unidos en virtud de sus cargas de signo contrario; la corriente debía disociar al sulfato de sodio en los iones  $\text{SO}_3^-$  y  $\text{Na}_2\text{O}^+$ , que, en contacto con los electrodos, después de descargados darían el ácido y la base correspondiente. De acuerdo con la ley de Faraday, la descomposición mencionada debía producirse con el paso de una cantidad fija de electricidad ( $96.500 \times 2$  coulombs). Ahora bien; simultáneamente con esta descomposición aparecían en el cátodo y el ánodo un equivalente de hidrógeno y de oxígeno; se debía, pues, concluir que no siempre la acción química de la corriente era la misma. Esta dificultad fué resuelta por Daniell utilizando conceptos usados ya en química (por Liebig); me refiero a la teoría de los radicales. Si se supone que la corriente disocia al sulfato de sodio en el radical electronegativo  $\text{SO}_4^-$ , bivalente y en dos iones  $\text{Na}^+$  monovalentes, es posible poner de acuerdo las leyes de Faraday con la experiencia, siendo el hidrógeno y el oxígeno productos secundarios de la electrólisis, resultantes de reacciones de los productos primarios con el disolvente. Estas reacciones serían:



La ley de Faraday vale sólo para los productos primarios de la electrólisis, y la constitución química de los iones debe ser tal, que permita una explicación de los fenómenos de la electrólisis, de acuerdo con las leyes de Faraday. Hace relativamente poco tiempo que Le Blanc ha demostrado la imposibilidad de un mecanismo como el ideado por Daniell para explicar la electrólisis del agua; sin embargo su teoría no invalida las conclusiones anteriores sobre la constitución química de los iones.

Antes de continuar con el desarrollo histórico, veamos una consecuencia importante de las leyes de Faraday obtenida por Maxwell y por Helmholtz cincuenta años después del establecimiento de aquéllas. Si el equivalente químico de una sustancia está unido durante la electrólisis con 96.500 coulombs, es evidente que se puede considerar la electricidad como una sustancia química y la ley de Faraday como un caso particular de la ley de Proust de las proporciones definidas de combinación. Considerando las cosas de esta manera, nos vemos obligados a admitir una estructura atómica para la electricidad, a causa de la estructura atómica de la materia. Podemos ir más lejos aún y calcular el valor de la carga elemental o *electrón*, como lo denominó Stoney, dividiendo la carga total combinada con un equivalente químico, por el número de átomos en él contenidos, es decir, por el número de Avogadro. Este método, en realidad, ha sido aplicado a la inversa; con el valor de la carga elemental determinada por Millikan por otro procedimiento y con el valor del faraday medido directamente, se ha obtenido el valor más exacto para el número de Avogadro. Las ideas de Maxwell y Helmholtz sobre el electrón han sido de lo más frutíferas, y hasta hace muy poco (1925) parecían definitivamente adoptadas por la ciencia. En la actualidad la situación al respecto ha variado, y no podemos continuar considerando al electrón simplemente como un corpúsculo; a pesar de lo cual esta representación es la más adecuada para describir los fenómenos electroquímicos.

## II

Daniell observó que durante la electrólisis, se producían variaciones de concentración en la vecindad de los electrodos; este fenómeno resultó incomprensible para él. La explicación la debemos a Hittorf, y las consecuencias que de ella derivan han tenido gran trascendencia en electroquímica. Las experiencias de Faraday y de Daniell permitían llegar a la conclusión de que el anión y el catión se movían bajo la acción de la misma fuerza. Estos autores admitían implícitamente que el catión y el anión lo hacían con la misma velocidad; era necesario con-



cluir, por lo tanto, que la resistencia al movimiento era la misma para ambos. Esta consecuencia no satisfizo a Hittorf, quien creyó más lógico suponer, que iones diferentes encontrarían resistencias diferentes para su movimiento, y que por lo tanto, al moverse impulsados por la misma fuerza, adquirirían velocidades distintas. Como durante la electrólisis se formaban el mismo número de aniones que de cationes (electrolitos monovalentes), por una sección recta cualquiera del electrolito debían pasar en igualdad de tiempo diferente número de iones de ambas clases, es decir, que la solución estaría atravesada por dos corrientes de distinta intensidad una positiva y otra negativa. La corriente total del circuito debía ser equivalente a estas dos corrientes y por lo tanto igual a la suma. Indicando con  $Q$  la cantidad de electricidad que atraviesa en un tiempo dado el circuito, con  $Q_a$  la transportada por los aniones y con  $Q_c$  la transportada por los cationes se debería cumplir:

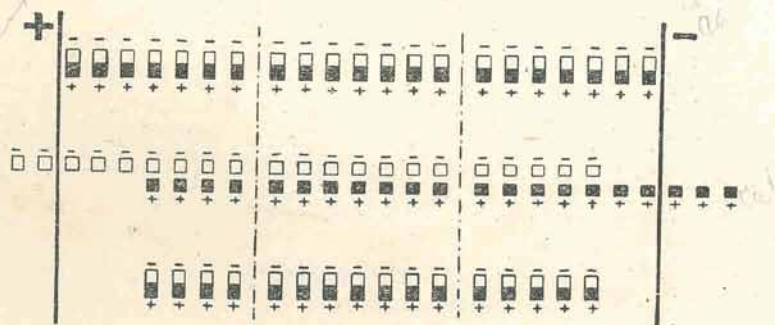
$$Q = Q_a + Q_c$$

En esta forma creó el concepto de *número de transporte*, que es la fracción de la cantidad total de electricidad que atraviesa a un electrolito, transportada por un ión determinado; indicando con  $n_a$  y con  $n_c$  a los números de transporte del anión y catión respectivamente, las definiciones anteriores nos dan:

$$n_a = \frac{Q_a}{Q} \qquad n_c = \frac{Q_c}{Q}$$

Los números de transporte debían permitir la determinación de las velocidades relativas de los iones; para comprenderlo, es necesario penetrar íntimamente en el mecanismo de la conducción electrolítica, como lo hizo Hittorf. Imaginemos una cuba con sus electrodos, dividida imaginariamente en tres partes; una región catódica, una anódica y la parte restante. Antes de pasar la corriente, la concentración es la misma en estas tres partes; esquemáticamente hemos representado esto, colocando siete moléculas de electrolito en cada parte. Supon-

gamos que la velocidad del catión guarde, con respecto a la del anión, la relación de 3:2. Si hacemos pasar la corriente durante un tiempo por una sección cualquiera de la solución, por cada 3 cationes que hayan pasado en dirección al cátodo, ha-



brán pasado 2 aniones en dirección contraria, es decir, que al interrumpir la corriente el número de moléculas de electrolito presentes deberá ser: en la región anódica 4, en la región catódica 5 y en la región central 7. Es decir, que en la región anódica se ha producido una disminución de concentración de  $7 - 4 = 3$  y en la región catódica de  $7 - 5 = 2$ . Este resultado nos permite concluir que:

$$\frac{\text{dismin. de concentración anódica}}{\text{dismin. de concentración catódica}} = \frac{\text{velocidad del catión}}{\text{velocidad del anión}}$$

Indicando con  $\Delta C_a$  y con  $\Delta C_c$  respectivamente a las disminuciones mencionadas y con  $v$  y  $u$  a las velocidades del anión y del catión, la relación anterior puede escribirse:

$$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_c} = \frac{u}{v}$$

y mediante una conocida propiedad de las proporciones:

$$\frac{\Delta C_a}{\Delta C_a + \Delta C_c} = \frac{u}{u + v}$$

Ahora bien; volviendo al esquema, se observa lo siguiente: se han descargado en el cátodo y en el ánodo el mismo número de iones, de manera que la solución sigue siendo eléctricamente neutra después de la electrólisis; en nuestro caso el número de iones de cada clase descargados es 5 y de acuerdo con la ley de Faraday este número debe ser igual al de moléculas descompuestas, y éste a la suma de las disminuciones de concentración de la región catódica y anódica. Es evidente que las cantidades de electricidad transportadas por el catión y por el anión serán proporcionales a sus respectivas velocidades, de manera que se puede escribir:

$$\frac{u}{v} = \frac{Q_c}{Q_a}$$

expresión a la que podemos dar la siguiente forma:

$$\frac{u}{u+v} = \frac{Q_c}{Q}$$

Teniendo en cuenta la definición dada de número de transporte resulta para éstos:

$$n_a = \frac{v}{u+v} \quad \text{y} \quad n_c = \frac{u}{u+v}$$

Las fórmulas anteriores nos permiten efectuar medidas relativas de las velocidades iónicas por medio de experiencias de transporte, análogas a la representada esquemáticamente más arriba.

### III

A pesar de los adelantos realizados por Hittorf en el conocimiento de la electrólisis, no quedaron resueltos todos los problemas que plantea este fenómeno. En primer lugar, en los electrolitos se cumple como en los metales la ley de Ohm: la

intensidad de la corriente es proporcional a la diferencia de potencial aplicada a los electrodos. De esta proporcionalidad resulta que, por pequeña que sea la tensión aplicada, siempre pasa corriente por el electrolito. Si se admite que la electricidad comienza por disociar al electrolito, el resultado anterior resulta inexplicable, puesto que sería necesario un mínimo de tensión para producir la disociación, por debajo del cual el electrolito no debía conducir la corriente. Como este mínimo no había sido observado, Clausius en 1857 dió una teoría de la electrólisis que permitía explicar este hecho. La teoría de Clausius estaba inspirada en la teoría cinética de los gases; en ella se suponía que las moléculas del electrolito, debido a la agitación térmica, chocaban entre sí disociándose en iones. Existía siempre, por lo tanto, una pequeña cantidad de iones responsables de la conductividad observada, de acuerdo con la ley de Ohm. Esta teoría no pudo resolver problemas que se plantearon posteriormente a su formulación y que veremos después.

Hittorf había observado que los electrolitos transportaban la electricidad con más o menos rapidez; una idea sobre la conductividad de los mismos, la obtenía midiendo los tiempos necesarios para transportar una misma cantidad de electricidad, que determinaba intercalando en el circuito un voltámetro. Estas mediciones ofrecen grandes dificultades; en el caso de conductores metálicos el puente de Wheatstone permite hacer medidas exactas, pero al querer medir la resistencia de electrolitos, los productos de la electrólisis se acumulan en los electrodos, produciendo el fenómeno de la polarización, debido al cual se origina una fuerza electromotriz de magnitud variable que actúa en sentido contrario a la tensión aplicada, y que hace imposible la aplicación de la ley de Ohm para el cálculo de la resistencia.

A Kohlrausch se debe el sorteo de esta dificultad. Aplicó al puente de Wheatstone corriente alternada de gran frecuencia, eliminando prácticamente la polarización. Las medidas de Kohlrausch fueron tan prolijas que sólo han sido rectificadas hace muy poco tiempo; sus trabajos se publicaron en 1875. Partiendo de la base de la validez de la ley de Ohm para los electrolitos, creó el concepto de *conductividad equivalente*, que

permite comparar a este respecto electrolitos diferentes. Antes de considerar los resultados obtenidos por Kohlrausch vamos a definir algunas magnitudes de uso frecuente.

La resistencia de un conductor es proporcional a un coeficiente que depende de la naturaleza química del conductor y de su estado físico, así como también de la temperatura y de la presión; a este coeficiente se denomina *resistencia específica* o *resistividad*. Además es proporcional a la longitud del conductor e inversamente proporcional a su sección recta. La resistividad resulta ser igual a la resistencia de un cubo de un centímetro de arista; si indicamos con  $\rho$  la resistividad, con  $l$  la longitud, con  $s$  la sección y con  $R$  la resistencia, tendremos:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

Se define como *conductividad específica*, la inversa de la resistividad, teniendo en consecuencia por dimensión: (resistencia elect.)<sup>-1</sup>.(longitud)<sup>-1</sup>; se suele simbolizar con la letra  $\kappa$  y se expresa en: ohm<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>.

Para comparar conductividades de electrolitos diferentes es necesario que entre los electrodos existan cantidades equivalentes de los mismos; de esta manera se creó el concepto de *conductividad equivalente*. Si una solución tiene  $C$  equivalentes por litro, un centímetro cúbico contendrá  $\frac{C}{1000}$ ; la conductividad específica de esta solución será la de un cubo de un cm de arista de acuerdo con nuestras definiciones y se deberá a la cantidad  $\frac{C}{1000}$  de electrolito; es evidente entonces que al aumentar la concentración de la solución deberá aumentar la conductividad específica. Si la conductividad producida por  $\frac{C}{1000}$  equivalentes es  $\kappa$ , la producida por uno será evidentemente  $\frac{1000 \kappa}{C}$  que según nuestra definición es la conductividad equivalente de la solución y que se suele designar con la letra  $\Lambda$ . Tendremos entonces:  $\Lambda = \frac{1000 \kappa}{C}$ . Al cociente  $\frac{1000}{C}$  se

suele denominar dilución y se indica con la letra  $\varphi$ ; es el volumen de solución que tiene disuelto un equivalente de electrolito. Podemos escribir la expresión anterior de la manera siguiente:  $\Lambda = z \cdot \varphi$ .

Las medidas efectuadas por Kohlrausch, le permitieron llegar a la conclusión de que la conductividad equivalente disminuye al aumentar la concentración. Este resultado estaba en contra de la teoría de Clausius, pues con la concentración debían aumentar los choques y con ellos el número de iones; fué necesario entonces desechar la teoría de Clausius. Antes de considerar las nuevas ideas que la sustituyeron, es necesario indicar un resultado importante obtenido por Kohlrausch y conocido por *ley de la independencia de la movilidad de los iones*.

Como ya hemos indicado, la conductividad equivalente crece al disminuir la concentración, hasta llegar a un cierto valor que no puede superarse. A esta conductividad se la denomina *a dilución infinita* y su valor se obtiene por extrapolación, designándose con  $\Lambda_0$ . Kohlrausch encontró que las conductividades a dilución infinita de las sales tenían la siguiente característica: tomando sales del mismo anión, las diferencias sólo dependían de los cationes y viceversa, las diferencias para sales del mismo catión sólo dependían de los aniones. Un ejemplo aclarará este resultado:

electrolitos:	ClK	ClNa	NO <sub>3</sub> K	NO <sub>3</sub> Na
$\Lambda_0$ :	130,10	108,99	126,50	105,33

luego:

$$\text{ClK} - \text{ClNa} = 21,11 \qquad \text{ClK} - \text{NO}_3\text{K} = 3,60$$

$$\text{NO}_3\text{K} - \text{NO}_3\text{Na} = 21,17 \qquad \text{ClNa} - \text{NO}_3\text{Na} = 3,66$$

Este resultado fué interpretado por Kohlrausch suponiendo que a dilución infinita cada ión contribuía en forma independiente a la conductividad del electrolito, de manera que ésta era la suma de la del catión y de la del anión. Designando a las

conductividades de los iones con  $l_a$  y  $l_c$ , la ley de Kohlrausch se expresa por la fórmula:

$$\Lambda_0 = l_a + l_c.$$

Medidas de conductividad no permiten determinar las conductividades iónicas, pues sólo nos dan la suma de la del catión y anión del electrolito; bastaría conocer la de un ión para calcular las de todos los demás.

Ya hemos visto que los números de transporte nos dan la relación existente entre la cantidad de electricidad transportada por un ión y la cantidad de electricidad total que pasa por la solución y como ambos transportes se realizan en el mismo tiempo, esta relación es también la de la conductividad del ión a la conductividad del electrolito. Luego, si determinamos los números de transporte a dilución infinita, conoceremos las relaciones  $\frac{l_a}{\Lambda_0}$  y  $\frac{l_c}{\Lambda_0}$ , de las que podremos calcular los valores de  $l_a$  y  $l_c$  para un electrolito cualquiera.

#### IV

Gracias a los trabajos de Hittorf, Kohlrausch y otros, se conocía bastante del mecanismo de la conducción de la electricidad por los electrolitos, hacia fines del segundo tercio del siglo pasado; pero de estas mismas investigaciones, resultaban contradicciones inexplicables con las ideas de la época. Por ejemplo, Hittorf había observado que sólo conducían la corriente las sustancias susceptibles de desdoblarse en iones, es decir, las sustancias binarias. En primer término había que considerar entre éstas a las sales, ácidos y bases. Con respecto a las primeras, las había como el cloruro de potasio que se forma a partir de sus elementos con gran desarrollo de calor, debiendo en consecuencia ser muy estable. No obstante esto, las soluciones de cloruro de potasio conducían bien la corriente lo que hacía suponer una fácil disociación en iones del electrolito. En cambio, otras sales como el cloruro de mercurio, cuyos elemen-

tos demostraban mucho menos afinidad entre sí, conducían en solución muy mal la corriente, indicio de una menor aptitud para la disociación, en contra de lo previsto. Estos resultados paradójicos quedaban sin explicación.

Otro resultado inexplicable para la teoría de las soluciones había sido señalado por Gay-Lussac en 1839. Consistía en que las reacciones químicas de las sales disueltas parecían indicar que la parte ácida de la sal y la parte básica de la misma se comportaban independientemente entre sí; es decir, que las soluciones de dos sales  $AB$  y  $AC$ , daban para la parte  $A$  las mismas reacciones, independientemente de la naturaleza de  $B$  y  $C$ .

Estando en este estado la cuestión, Svante Arrhenius, siendo aún estudiante en Upsala, dió las bases de la moderna teoría de los electrolitos. Influenciado sin duda por las ideas de Clausius, supuso que la parte conductora de una sal, debe ser distinta de la parte no conductora de la misma; denominó a la primera, *parte activa* y explicó el aumento de la conductividad con la dilución, suponiendo que con ésta, aumenta la parte activa. Este aumento tiene como límite natural el caso en que la sal ha tomado la forma activa. Es decir, la conductividad equivalente de una solución, es una medida de la actividad de la misma, y permite además determinar la fracción de equivalente que se encuentra en estado activo. Para esto basta simplemente hacer el cociente de la conductividad equivalente del electrolito a una cierta concentración, por la misma a dilución infinita. El cociente  $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$ , representaba para Arrhenius, el grado de disociación de la sal, en parte activa e inactiva.

El resultado más interesante de las ideas de Arrhenius fué la obtención de un método de medida de la actividad química, que permitió hacer una teoría de los equilibrios químicos, en concordancia con la elaborada por Guldberg y Waage y por W. Gibbs. Debemos hacer notar que en el sentido usado por Arrhenius, la actividad y el grado de disociación son sinónimos. Siguiendo estas ideas, W. Ostwald pudo determinar por vía química algunas actividades, que coincidieron con las obtenidas por conductividad, por Arrhenius. Sin embargo, algunas excepciones quedaron sin explicación, pero fueron dejadas



de lado. Quedaba por resolver una cuestión fundamental, de mucha mayor importancia, que atrajo los esfuerzos de todos, y era la de establecer en qué consistía la diferencia, entre la parte activa y la inactiva de un electrolito. Arrhenius publicó sus resultados en 1884 y mientras tanto se habían efectuado investigaciones sobre otras propiedades de las soluciones, que conviene considerar antes de continuar con la teoría de Arrhenius.

En 1885 publicó Van't Hoff sus estudios sobre la presión osmótica de las soluciones. Interesado por las observaciones de Pfeffer sobre la acción de las sales disueltas sobre las células vegetales y enterado de los trabajos de Traube sobre la producción artificial de membranas semipermeables, llegó a la conclusión de que las sustancias disueltas siguen aproximadamente la ley de los gases ideales, si se reemplaza la presión gaseosa, por la presión osmótica de las sustancias disueltas y si se toma como volumen, el de la solución. La presión osmótica permitía, por lo tanto, determinar el peso molecular de las sustancias disueltas, en la misma forma que la presión gaseosa lo hacía para los gases. En sus deducciones, Van't Hoff llega mucho más lejos y demuestra por razonamientos termodinámicos las relaciones existentes entre presión osmótica, presión de vapor, descenso del punto de congelación y ascenso del punto de ebullición de las soluciones, consiguiendo teóricamente los resultados obtenidos empíricamente por Raoult. Las leyes así establecidas, presentaban dos tipos de discrepancias con los resultados experimentales; unas, tanto mayores cuanto más concentradas eran las soluciones y otras que, por el contrario, aparecían netamente en solución diluída. Las primeras se explicaron en forma análoga que para los gases; se suponía que las leyes de Van't Hoff eran leyes límites, aplicables estrictamente a un soluto ideal, al que se aproximaban tanto más los solutos reales, cuanto más diluída era la solución. Esta explicación no servía, naturalmente, para las discrepancias en solución diluída. La teoría de los gases daba también una solución, pero no estaba aún suficientemente preparado el espíritu de los investigadores de esa época para admitirla sin resistencia. Como ya hemos mencionado, la ecuación de los gases ideales da un medio de determinar el peso molecular de los mismos; el peso

molecular es inversamente proporcional a la presión de una masa determinada de gas contenida en un cierto volumen y a una temperatura determinada. Ahora bien; en ciertos casos el peso molecular encontrado por vía química no coincidía con el determinado por este método, por ejemplo: el peso molecular del  $\text{ClNH}_4$  era casi la mitad. Este resultado fué debidamente comprendido cuando se demostró que los vapores de  $\text{ClNH}_4$  estaban constituídos por una mezcla de  $\text{HCl}$  y  $\text{NH}_3$  producidos por *disociación*; luego, a doble número de moléculas presentes, debía corresponder un peso molecular mitad. Van't Hoff y Raoult, hallaban en solución diluída, pesos moleculares que eran la mitad o la tercera parte del determinado por vía química, precisamente, para las sustancias buenas conductoras de la electricidad. En este caso se encontraban sales como el cloruro de potasio, pero ¿cómo admitir que existieran simultáneamente el cloro libre con el potasio en presencia del agua? Van't Hoff no se atrevió a dar este paso y se contentó con introducir en estos casos un factor, *i*, que multiplicado por la presión osmótica medida, daba la presión osmótica correspondiente al peso molecular de la sal. Es decir:  $i = \frac{P_0}{P}$ , indicando con  $P_0$  a la presión osmótica medida.

En conocimiento de los resultados anteriores. Arrhenius pensó que el comportamiento osmótico anormal, y la conductividad eléctrica de los electrolitos, que siempre aparecían juntos, tenían una causa común y que ambos fenómenos podían explicarse admitiendo una disociación en iones de los electrolitos disueltos. Debía existir, entonces, una relación entre el factor *i* de Van't Hoff y el grado de disociación definido por él. Para encontrarla, razonó de la manera siguiente: supongamos que los iones se comporten desde el punto de vista osmótico como las moléculas; la presión osmótica será proporcional, por lo tanto, a la suma del número de iones y de moléculas; para conocer esta suma es necesario calcular estos dos números. Si no hubiera disociación, la presión osmótica sería proporcional al número *n* de moléculas; si la fracción *a* de este número se disocia, quedarán sin disociar  $n - na$ . Ahora bien; si suponemos, para simplificar, que cada molécula da dos iones, el número de iones será  $2na$ . Luego la presión osmótica de la sal

disociada, será proporcional a  $n - n\alpha + 2na$ . Como el factor  $i$  de Van't Hoff es la relación de estas dos presiones, tendremos, después de simplificar,  $i = 1 + \alpha$ , que es la relación buscada. Estos resultados se vieron confirmados por la experiencia en casi todos los casos investigados, con excepción de algunos que consideraremos más adelante.

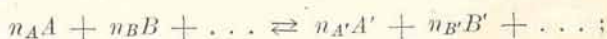
Quedaba sin embargo en pie, la principal objeción a la teoría de la disociación: ¿cómo admitir que en una solución tan inofensiva como la de sal común, hubiera sodio metálico que se sabía capaz de descomponer el agua, con gran desprendimiento de calor? Arrhenius salvó la dificultad haciendo notar que en la solución no existen los elementos libres, sino combinados con cargas eléctricas, y que por consiguiente, no hay derecho a atribuirles las mismas propiedades que a los elementos libres. Supuso que en la misma forma que se explicaba la alotropía, se podía también atribuir la diferencia de propiedades de un ión con respecto al elemento correspondiente, al diferente contenido de energía de ambos.

La teoría de Arrhenius fué primeramente resistida, pero poco a poco fué imponiéndose, gracias a Ostwald y su escuela. Muchas cuestiones que no trataremos, han podido ser explicadas y correlacionadas por su intermedio; baste mencionar la teoría de las pilas de Nernst, la teoría de la electrólisis, los fundamentos científicos de la química analítica, etc.

## V

Guldberg y Waage habían establecido las condiciones a que debe satisfacer un sistema para estar en equilibrio. Independientemente de ellos, W. Gibbs, por vía termodinámica, llegaba a conclusiones semejantes.

Estas ideas pueden resumirse como sigue. Sea una reacción química reversible que simbolizaremos por:

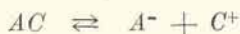


el razonamiento cinético o termodinámico permite establecer que cuando el sistema está en equilibrio, entre las concentra-

ciones de las sustancias reaccionantes (que indicamos con paréntesis cuadrados) existe la siguiente relación:

$$K = \frac{[A']^{n_{A'}} \cdot [B']^{n_{B'}} \dots}{[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \dots}$$

en la cual  $K$ , recibe el nombre de constante de equilibrio y sólo depende de la temperatura y la presión. La ley contenida en la expresión anterior (ley de acción de las masas) permitió explicar satisfactoriamente los equilibrios de disociación en sistemas gaseosos. Inspirado en estos resultados, Ostwald creyó que la *disociación electrolítica* debía producirse como una reacción química reversible y por lo tanto cumpliría la ley de acción de las masas. Si un electrolito  $AC$  se disocia en un anión  $A$  y en un catión  $C$ , la disociación puede simbolizarse por:



y a una cierta temperatura y presión se tendrá:

$$K = \frac{[A^-] [C^+]}{[AC]}$$

recibiendo ahora la constante  $K$  el nombre de constante de ionización. Para utilizar esta ecuación es necesario poder calcular los valores de  $[A^-]$  y de  $[C^+]$  evidentemente iguales entre sí, y el de  $[AC]$ . Este cálculo lo realizó Ostwald utilizando el grado de disociación introducido por Arrhenius. Si en un volumen  $v$  de solución están disueltos  $n$  moles de electrolito, la concentración molar será  $c = \frac{n}{v}$ ; si de estos  $n$  moles la fracción  $\alpha$  está disociada, existirán en solución  $n\alpha$  disociados y  $n - n\alpha$  sin disociar, y como un mol de electrolito produce un mol de ión  $A^-$  y un mol de ión  $C^+$ , las concentraciones de equilibrio serán:

$$[AC] = \frac{n - n\alpha}{V} = (1 - \alpha)c \quad ; \quad [A^-] = \alpha c \quad ; \quad [C^+] = \alpha c$$

y la constante de ionización estará dada por:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Ahora bien; como según hemos visto  $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$ , la anterior puede tomar la forma:

$$K = \frac{\Lambda_c^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_c)}$$

en la cual  $\Lambda_c$  es la conductividad equivalente a la concentración  $c$ .

La expresión anterior contiene la conocida *ley de dilución* de Ostwald, que permite calcular la dependencia de la conductividad equivalente con la concentración o con su inversa la dilución.

Esta ley ha sido confirmada por la experiencia en gran número de casos, principalmente por ácidos y bases orgánicas, y en general por los denominados *electrolitos débiles*. En cambio, no explica el comportamiento de los ácidos y bases fuertes como el  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ , etc., ni de la mayoría de las sales con que trabaja ordinariamente el químico:  $ClNa$ ,  $ClK$ ,  $SO_4Na_2$ , etc., denominados en conjunto *electrolitos fuertes*. La ley de Ostwald dió un criterio seguro para clasificar a un electrolito entre el grupo de los débiles o de los fuertes.

Varios investigadores, entre ellos Van't Hoff y Rudolphi, propusieron leyes empíricas semejantes a la de Ostwald para explicar el comportamiento de los electrolitos fuertes. Estas leyes no tenían validez general y como carecían de base teórica no contribuyeron ni poco ni mucho a dilucidar el nuevo problema planteado a la fisicoquímica.

Los conceptos que hemos tratado en las líneas anteriores pueden considerarse como la teoría clásica de los electrolitos. Esta teoría permaneció más o menos estacionaria hasta 1923, año en el cual Debye y Hückel le hicieron dar un paso hacia adelante, sólo comparable por su importancia, al que resultara de las investigaciones de Arrhenius. En un principio se creyó

que las nuevas ideas significaban renunciar a la teoría de Arrhenius; posteriormente se ha visto que la confirman y complementan.

Antes de introducirnos en lo que podemos llamar la teoría moderna de los electrolitos hagamos un breve resumen de las ideas clásicas:

Al disolver un electrolito, se disocia parcialmente en iones; en la solución subsisten, en equilibrio, moléculas sin disociar y iones, de acuerdo con la ley de dilución de Ostwald. En la conductividad eléctrica sólo intervienen los iones en virtud de sus cargas eléctricas; la existencia de iones antes del paso de la corriente explica la aplicabilidad de la ley de Ohm. La carga de un ión es igual al producto de la valencia del elemento o radical que constituye el ión por la carga elemental o electrón. Los iones actúan como las moléculas con respecto a las propiedades coligativas de las soluciones: presión osmótica, presión de vapor, descenso crioscópico, ascenso ebulloscópico, etc.; por lo tanto, es posible determinar el grado de disociación de un electrolito mediante estas propiedades en base a las leyes de Van't Hoff de las soluciones. El grado de disociación así calculado debe coincidir con el obtenido mediante medidas de conductividad. Al crear un campo eléctrico en una solución de un electrolito los iones deben moverse, de acuerdo con las leyes del movimiento, con frotamiento, es decir: con velocidad constante y proporcional a la intensidad del campo y a la carga del ión e inversamente proporcional al radio del ión y al coeficiente de viscosidad del disolvente.

## LA JUVENTUD UNIVERSITARIA Y LA CRISIS ECONOMICA MUNDIAL

### *Breve corrección del colorido social de la desocupación*

La idea que teníamos de las manifestaciones de masas de parados, nos mostraba hombres oscuros, desarrapados, hambrientos, ateridos; hombres de fuertes puños, mujeres desgrañadas, muchachos de mejillas hundidas, muchas tuberculosas.

Hoy, la realidad tiene otro aspecto. Hacia la Bolsa del trabajo van, junto al obrero industrial, el vendedor, el empleado de Banco, el técnico, el dibujante, el químico, el actor, el periodista, el contable. Y junto a la obrera, se amontonan frente a las pizarras de anuncios de los grandes diarios, en las agencias, modelos, mecanógrafas, institutrices, la bailarina y la secretaria, la señorita de bar y la actriz, la artista y la universitaria.

Grandes sectores de la clase media que antes tenían una vida asegurada, se ven ahora lanzados a la miseria del paro forzoso. Incluso en las filas de la gran burguesía se nota la falta de colocaciones.

La situación de la juventud alemana es verdaderamente horrorosa. 300.000 jóvenes menores de 18 años están sin colocación. Muchos de ellos acaban de salir de su escuela, aprendizaje o instituto. Eran felices esperando poner sus atrevidos planes, sus jóvenes fuerzas y ansias de crear al servicio de una vida llena de trabajos triunfadores. Pero la crisis les ha dado con la puerta en las narices. Se les niega el derecho natural que tienen a trabajar. Una existencia desconsoladora los espera. Las puertas de las fábricas y oficinas les están vedadas. El proletariado académico no tiene entrada a empleos y cargos, a laboratorios e institutos. La carrera de jóvenes escritores, investigadores y artistas termina en la nada. En el presupuesto de las nueve décimas partes de los individuos no hay cabida para los gastos culturales. El mundo tiene sólo una rebanada de pan para el genio. El cuarto decreto-ley quita la limosna del subsidio a los parados menores de 21 años. La juventud continuará excluida de una vida cuya única justificación es la de crear. Así se marchita una generación antes de haber florecido. Así muere sin haber creado nada.

(Del libro de KARL STEUERMANN).

Dr. Raúl Wernicke

## OLIGOQUIMICA <sup>(1)</sup>

En los fenómenos vitales nos encontramos continuamente con grandes procesos originados por pequeñas causas. Ejemplos, las acciones diastásicas — dentro del orden químico — y los fenómenos inmunológicos, en los que masas ínfimas, muchas veces inapreciables para nuestros métodos de observación y de medida, intervienen decisivamente en la transformación de grandes cantidades de substancia o para porturbar o destruir la vida.

Existen paralelamente muchos factores químicos, usualmente despreciados, que intervienen también en forma decisiva para modificar las propiedades de los sistemas físicoquímicos. El nombre de *oligoquímica* elegido para designar todos estos fenómenos sería el homólogo del vocablo *oligodinamia*, creado por Naegli para expresar la poderosa acción que pequeñísimas concentraciones de algunas sales metálicas, ejercen sobre la vida de las algas y las bacterias, concentraciones que hemos podido\*demostrar como del orden de  $10^{-9}$ .

Para permanecer en el terreno de las investigaciones propias, tomaremos como ejemplo la obtención del oro coloidal. La técnica descrita por Zsigmondi, que consiste en reducir por el formol en medio alcalino, las soluciones acuosas del cloruro de oro, está al alcance de un principiante. Pero ni el propio autor del método ni sus discípulos, han podido establecer, en más de 30 años de estudio, los factores determinantes para obtener de la reducción un hermoso licor rojo. Todas las

(1) Extracto de una conferencia dada en Montevideo durante el II Congreso S. A. de Química.



previsiones se estrellan contra la acción de factores desconocidos, factores que subsisten en el agua bi y tri destilada en recipientes de plata, oro y platino. Estamos aquí en presencia de factores oligoquímicos, que hemos tenido la suerte de descubrir con el Dr. Raúl Birabén Losson.

Analizaré sistemáticamente las tres puertas de entrada de los factores oligodinámicos a todo sistema fisicoquímico: el disolvente, los recipientes y el ambiente.

*El disolvente.* — El agua más pura descrita en la literatura, es la obtenida por Kohlrausch y Heidweiler (1894) con objeto de medir su conductibilidad eléctrica. Hallaron para ella, a 18°C, una conductividad específica de  $0,0422 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta las movilidades iónicas ( $H' = 315$ ;  $OH' = 174$ ) y la concentración del agua ionizada en el agua destilada ( $0,86 \cdot 10^{-7}$  a 10°C) la conductividad específica del agua pura debiera ser, a esta temperatura:  $0,001 \cdot (315 + 174) \cdot 0,86 \cdot 10^{-7} = 0,0420 \cdot 10^{-6}$ . K. y H. fundados en consideraciones termodinámicas, calculan que el agua debería haberles dado una conductividad específica de  $0,0375 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  y aceptan que la diferencia está producida por impurezas en una concentración del orden  $4 \cdot 10^{-8}$  eq. gr/lt. basados en que todos los electrolitos poseen una conductividad equivalente comprendida entre 50 y 150 y refiriéndose a 100 como promedio.

Por consideraciones análogas, se desprende que la mejor agua destilada que puede obtenerse en los laboratorios trabajando en condiciones óptimas y que tiene una conductividad mínima de  $1 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , contiene impurezas iónicas del orden  $10^{-6}$ . En cuanto al agua destilada de uso habitual en los laboratorios, presenta conductividades 5-10 veces mayores, correspondientes a un aumento aún mayor en la concentración de las impurezas iónicas.

Las impurezas orgánicas actúan en concentraciones ínfimas. La seroalbúmina, por ejemplo, coagula los aurosoles cuando se halla presente en la proporción de  $1,4 \cdot 10^{-8}$ , o sea  $0,000014 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{100}}$ ; la gelatina lo hace cuando alcanza al  $0,000035 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{100}}$ . Los métodos químicos difícilmente nos revelarán estas impurezas.

Hay que señalar, además, las variaciones en el comporta-

miento de una misma agua « pura », según se opere en ella, hervida o sin hervir (con o sin gases disueltos).

*Los recipientes.* — Los primeros ensayos de Kohlrausch (1876 y 84) le demostraron la imposibilidad de conservar en el vacío agua pura en recipientes de vidrio. Diez años más tarde, los mismos recipientes, sometidos durante ese tiempo a la acción disolvente del agua que contenían, se mostraron aptos para contenerla sin cederle impurezas, al menos en la media hora requerida para hacer las medidas de conductividad. Felizmente disponemos hoy de recipientes contruidos con muy buenos materiales, como son a este respecto los vidrios de Jena, Pírex, etc. cuyas solubilidades en el agua son muy pequeñas; o, mejor aún, el cuarzo. Pero tan pronto como tenemos que transvasar el agua de uno a otro recipiente sin contacto con el ambiente, intervienen llaves, uniones de goma, etc. Zsigmondi aconseja no usar cierres de esmeril en los recipientes de conservación del agua destilada, por la facilidad con que ésta se impurifica con partículas de vidrio producidas por frotamiento. Nosotros no hemos podido comprobar aún estos inconvenientes. En cambio, hemos observado que el contacto con la goma, modifica profundamente, en pocos minutos, las propiedades del agua, al punto de hacerla perfectamente apta para la obtención de aerosoles rojos.

Los recipientes influyen, no sólo por el material que pueden ceder al sistema que contienen, sino también, por las sustancias que pueden abstraerle por *adsorción*. Existen ciertas sustancias, pertenecientes en general al grupo de las batótonas, que, por su propiedad de disminuir la tensión superficial de los disolventes en que se hallan disueltas, disminuyen su concentración en el seno de la solución para aumentarla en la superficie limitante de la fase que las contiene, pudiendo darse el caso que una sustancia desaparezca prácticamente de la solución acumulándose en las paredes del recipiente, proceso que puede hacerse a la inversa en presencia de nueva cantidad de disolvente puro.

Los fenómenos de adsorción desempeñan un papel importantísimo en los sistemas dispersos debido a que ofrecen una

superficie de contacto entre las fases muy grande aunque en él figuren masas activas muy pequeñas.

*El ambiente.* — El estudio de la oligodidamia nos hizo palpar toda la influencia del ambiente en los procesos químicos y la dificultad que hay en impedir su aporte de muy activos factores oligoquímicos, contenidos como impurezas en el aire y que ofrecen una gran solubilidad en el agua:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc., además de las partículas minerales y orgánicas en suspensión (mgr. por  $\text{m}^3$ ).

Ya Zsigmondi, y en particular su discípulo Hiege, habían encontrado que el agua muy pura no era indicada para obtener aurosoles, llegando a establecer que el *estacionamiento* mejoraba para tal fin las propiedades del agua destilada.

Erlach y Pauli demuestran que en la obtención de la plata coloidal por reducción del óxido suspendido en agua, mediante una corriente de hidrógeno, interviene, en forma decisiva, la debilísima proporción de  $\text{H}_2\text{S}$  que siempre impurifica el  $\text{H}_2$  obtenido en el aparato de Kipp, cuando se hace actuar el ácido sulfúrico diluido sobre el cinc.

El hecho de que el agua destilada mantenida en contacto con el aire, mejore sus aptitudes para producir aurosoles mediante el estacionamiento, se explica por la oportunidad de solubilizar sustancias llamadas a actuar como factores oligoquímicos.

Con el Dr. Birabén Losson demostramos el papel decisivo que desempeñan pequeños vestigios de hidrógeno sulfurado en la obtención de aurosoles rojos. Con agua destilada, libre de  $\text{H}_2\text{S}$  no hemos conseguido su obtención; adiciones de 0,1-0,01 mgr. de  $\text{H}_2\text{S}$  por litro ya favorecen el proceso. Los resultados óptimos se consiguen con concentraciones 100-1000 veces menores. Las concentraciones que parecen influir en la obtención de oro coloidal parecen ser del orden  $10^{-10}$  eq. gr./lt.

Refiriendo esta acción a una concentración de 0,00001 mgr./lt. no puede extrañarnos si tenemos en cuenta el número de moléculas presentes en tales condiciones. La concentración molar por  $\text{cm}^3$  es de  $1/34 \cdot 10^{-8}$ , sensiblemente igual a  $3 \cdot 10^{-10}$  mol., o sea que un  $\text{cm}^3$  contendrá el  $\text{N}^\circ$  de Avogadro multiplicado por

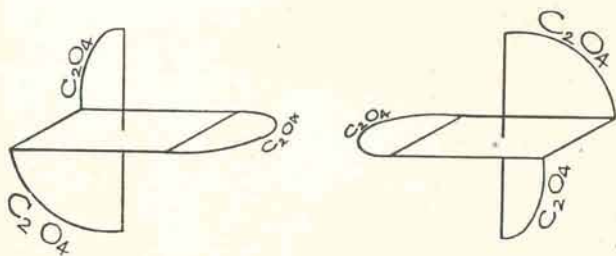
esta concentración:  $6 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 10^{-10} = 1,8 \cdot 10^{14}$  moléculas. Como estamos habituados a trabajar con soluciones M/1000 que contienen  $6 \cdot 10^{18}$  moléculas por  $\text{cm}^3$  no debe parecernos cosa insignificante una concentración de  $1,8 \cdot 10^{14}$ . Diré de paso que en el vacío más elevado conseguido hasta ahora persisten unas  $10^5$  moléculas por  $\text{cm}^3$ . Recordemos que Ostwald ha conseguido cristalizar soluciones sobresaturadas, rompiendo estos equilibrios inestables con la sola acción desencadenante de cristallitos salinos cuyas masas eran del orden de  $10^{-6}$  mgr. (contenían  $10^{13}$  moléculas) y que Zsigmondi ha establecido que en la formación del oro coloidal desempeñan un papel importantísimo los gérmenes o centros de cristalización, sobre los que se producirían las micelas, gérmenes que pueden ser originados por la descomposición del sulfuro de oro.

Estos ejemplos, creo que pueden aconsejar la búsqueda de los agentes oligoquímicos entre los « factores despreciados » siempre existentes, para llegar a la explicación de muchos hechos paradójales o sin causa aparente.

---

## SOBRE EL COBALTO - III - TRIOXALATO DE POTASIO

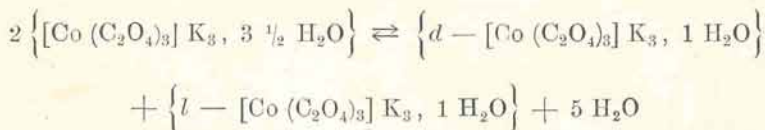
Este complejo, conocido desde hace mucho tiempo (1), ha sido estudiado estos últimos años por el interés que presentan sus formas isómeras. Se han aislado, un racémico y dos derivados ópticamente activos, que responden a las estructuras siguientes:



Se puede observar que estas formas, correspondientes al tipo general  $MX_3$  donde X ocupa dos posiciones de coordinación, poseen un eje ternario y tres ejes heteropolares de simetría situados en un plano perpendicular a los grupos X. A pesar de eso, la molécula no posee ni plano ni centro de simetría y no puede superponerse con su imagen especular. Esta asimetría está justificada por la actividad óptica observada por Jaeger (2).

La resolución de los enantiomorfos puede llevarse a cabo por combinación con una base activa o simplemente por cristalización espontánea. A una temperatura superior a  $13^{\circ}2$  C.

una solución concentrada del complejo deja depositar cristales de las formas activas mientras que a una temperatura inferior solamente cristaliza el racémico (3). Si se le asigna al compuesto racémico  $3 \frac{1}{2}$  moléculas de agua de cristalización en la temperatura de tránsito se tiene el equilibrio siguiente:

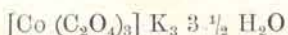


Este complejo ha sido preparado por oxidación anódica de soluciones acuosas de sales de cobalto (4). No pueden obtenerse con este método grandes cantidades del producto. El modo de obtención más utilizado se debe a Sørensen (5) y consiste en tratar una sal de Cobalto-II adecuada con ácido oxálico y un oxalato alcalino. La disolución de la sal cobaltosa en el oxalato es larga y dificultosa y ocurren mermas inevitables. Hemos modificado la técnica en la siguiente forma que facilita la obtención de este compuesto:

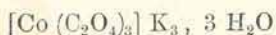
10 gramos de nitrato de cobalto puro se disuelven en 60 cm<sup>3</sup> de agua; se filtra y se precipita en frío añadiendo 130 cm<sup>3</sup> de solución de carbonato de sodio saturada a la temperatura ambiente. Durante la precipitación debe agitarse continuamente. Se filtra rápidamente por un embudo de Buchner, y se lava con unos 50 cm<sup>3</sup> de agua. El precipitado colocado en recipiente adecuado se lleva al baño-maría agregándose, poco a poco y agitando continuamente 160 cm<sup>3</sup> de solución saturada a 50°C. de oxalato ácido de potasio  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H K } \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Se mantiene la temperatura a 60°C. agitando continuamente hasta que la disolución de la sal cobaltosa sea completa, lo que se logra en pocos minutos. Se filtra rápidamente y el líquido recogido se enfría hasta 35° y se oxida sea con peróxido de hidrógeno o bióxido de plomo finamente pulverizado. Es preferible el uso de este último que tiene la ventaja de no diluir el líquido. Es suficiente agregar 20 gramos para obtener una oxidación completa del complejo, cuidando de agitar continuamente durante la adición. Después de enfriar hasta cerca de cero grados con

agua helada se añade un centímetro cúbico de ácido acético glacial para eliminar el carbonato no descompuesto. Se filtra a la trompa y el líquido de color intensamente verde se precipita con alcohol de 96°, frotando enérgicamente las paredes del recipiente con una varilla para obtener la cristalización. Se recoge luego el precipitado de agujas finas por filtración a la trompa y se lava con alcohol. El producto debe someterse a una purificación posterior que se lleva a cabo disolviendo en muy poca agua destilada, filtrando y precipitando con alcohol. El complejo se lava con alcohol absoluto y éter. Rendimiento: Racémico, 16,5 g.

Para el racémico, H. Copaux <sup>(1)</sup> y Jaeger adoptan la fórmula



mientras que la mayoría de los autores antiguos se inclinan por la estructura <sup>(2)</sup>:



El análisis de las formas activas ha dado el siguiente resultado:

Co : 12,62 %      C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 56,60 %      K : 25,20 %

Calculado para la fórmula  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \text{K}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ :

Co : 12,85 %      C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 57,61 %      K : 25,59 %      H<sub>2</sub>O : 3,93 %

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) C. WINKELBLEICH, *Lieb. Ann.*, 166, 13, (1835).  
F. KEHRMANN, *Ber.*, 3101, 19, (1886).
- (2) *Proceed. Kon. Akad. v. Wet.*, 702, 21, (1918). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 171, (1919).
- (3) F. JAEGER, *Le principe de symetrie*. Paris, 1925, Cap. VIII.

- (4) A. CLASSEN, *Ber.*, 1623, 14, (1881).  
H. MARSHALL, *J. Chem. Soc.*, 59, 764, (1891).
- (5) *Zeit. Anorg. Chem.*, 1, 11, (1896).  
BRUNNER, *Helv. Chim. Acta*, 212, 12, (1929).  
BENEDICT, *J. Am. Soc.*, 28, 173, (1906).
- (6) *Compt. Rend.*, 1215, 134, (1902).
- (7) F. KEHRMANN, *LOC. cit.* A. WERNER, *Neuere Anschauungen*, 5 Auf. 365.

