

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: AGUSTIN BLANCO

VARIACIONES SOBRE EL MISMO TEMA

IRVING LANGMUIR, en una conferencia sobre "Los conceptos modernos de la física y su relación con la química", pronunciada en 1929, terminaba así:

"Para preparar el camino de los próximos cambios revolucionarios en la química, debemos estar capacitados para modificar nuestro modo de pensar, probablemente según las líneas que que predominan en la física. Pero sobre todo, debemos instar a nuestros jóvenes químicos estudiantes y egresados a que estudien intensamente matemática y física moderna".

Esta recomendación señala una meta e indica un camino. No cae en el error de propiciar un aumento de la importancia de la física y la matemática en los planes de estudio de la química. Específica claramente: instar a los jóvenes a que las estudien con intensidad.

Si el estudiante adquiere conciencia de sus verdaderos intereses y aprende a distinguir entre lo que es necesario y lo que es superfluo para sus propósitos de aprender, aporta, automáticamente, con su cambio de actitud, el factor más eficaz para la transformación del ambiente universitario. Aparece la exigencia de que el profesorado posea verdadera autoridad científica y didáctica. Se repudia la multiplicación de las cátedras y la consiguiente multitud de exámenes, simples vallas en la carrera hacia el título y mole invencible que se opone al trabajo honesto, moderado, pero profundo; educativo. Y se empieza a sentir la necesidad de maestros, no de petentadores del esfuerzo heroico de agobiados autodidactas.

La Reforma ha traído el derecho de estudiar *libre*. Ha demostrado que el profesor era superfluo para lograr los resultados que rendía la Universidad.

Está probado por la experiencia que los profesionales egresados bajo el sistema de prescindir de la asistencia a las clases del profesor, sustituyéndolo por un libro — o por sus apuntes, más eficaces siempre para la finalidad de aprobar exámenes — no son inferiores a los egresados bajo el régimen anterior. La Reforma ha demostrado, pues, que el profesor era extraño a los buenos o malos resultados que rendía la Universidad.

Corresponde, pues, suprimir de la Universidad la categoría de profesor-examinante cuya tarea principal es fiscalizadora, y por lo tanto ajena a la función de enseñar, e invertir el producto de tantos sueldos pequeños en unos pocos sueldos altos que permitan dotar a la juventud estudiosa de unos pocos profesores-maestros, cuya acción, evidentemente, debe ir en beneficio limpio de nuestro mejoramiento científico y cultural.

Los verdaderos intereses del estudiante fincan, tanto en conseguir verdaderos maestros que los guíen en su formación científico-profesional, como en librarse de la enseñanza enciclopédica y superficial. Al derecho ya conseguido de la asistencia libre a clase, debe añadirse el de examen libre. Si las cátedras vivieran de los estudiantes que concurren a ellas libremente, y si el diploma se obtuviera por algún medio de demostración positiva del aprovechamiento de los estudios, como pueden serlo los trabajos de investigación y los exámenes generales, se despejaría, automáticamente, el problema fundamental de la organización universitaria.

LA PRESENTE EDICION

Con la esperanza de poder regularizar en lo sucesivo la aparición de «CHEMIA», damos en esta edición las entregas correspondientes a los Nos. 45 al 51.

Nuestros lectores, en conocimiento de la penuria financiera en que se desenvuelve nuestro Centro, se explicarán fácilmente la razón primordial de este proceder.

TEORIA DE LOS COMPLEJOS

I

En los tratados de química escritos en la segunda mitad del siglo pasado, se designa con el nombre de « combinaciones moleculares », a una serie de compuestos cuyas fórmulas están en abierta contradicción con la doctrina de la invariabilidad de la valencia imperante en aquella época. A poco que se observe, es fácil advertir que los autores de esas obras han reunido, bajo una nominación común, cuerpos de tan opuesta naturaleza como los derivados moleculares del ácido acético y los compuestos amoniacales del cobalto por el sólo hecho de que constituyen agrupaciones de elementos o radicales saturados. La teoría clásica era insuficiente e impotente para explicar la constitución de estos cuerpos a los cuales hubo que agregar los hidratos, las sales dobles, los compuestos de adición, etc. La evolución del concepto de valencia ha sido la base de una clasificación racional de estos compuestos y ha permitido estudiar su constitución química.

Prescindiendo de las primeras tentativas hechas por los químicos ilustres del principio del siglo XIX, para explicar el fenómeno de la valencia, llegamos a las dos teorías importantes de Berzelius y Dumas que han dominado largo tiempo en la química.

Es sabido que para Berzelius (1817), la causa de la afinidad química reside en la atracción eléctrica. Inspirado en los trabajos de Volta y Davy, postula que los átomos poseen cargas eléctricas concentradas en polos y que la cantidad de elec-

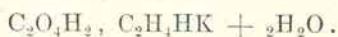
tricidad es distinta para cada elemento, pudiendo establecerse una serie que va del elemento más electrogenativo (O) al más electropositivo (K). Así, la unión del cloro con la plata, se debe a la atracción ejercida por las cargas de signo distinto que poseen los dos átomos.

Para explicar la unión de átomos de carácter eléctrico semejante como el nitrógeno y el oxígeno, supone que cada átomo tiene dos polos de signo contrario y siendo uno de ellos más intenso, predomina su carácter eléctrico en la molécula. El nitrógeno, si bien es electronegativo, debido a la influencia de su polo positivo más fuerte que el del oxígeno, actúa como positivo frente a éste y se une químicamente a él.

Por extensión de estos conceptos, Berzelius y otros, trataron de explicar la formación de casi todos los compuestos conocidos en ese tiempo; pero la teoría no resiste al descubrimiento de Dumas que logra sustituir el hidrógeno de los hidrocarburos por un halógeno sin que cambie la estabilidad de la combinación. Este y otros hechos tan significativos lo llevan a abandonar el concepto dualístico y eléctrico de Berzelius. Dumas considera los cuerpos químicos como entes singulares cuyas propiedades químicas dependen sobre todo del ordenamiento y de la naturaleza de los átomos, y no como formados por partes que conservan características propias. La desaparición de los constituyentes en la molécula para dar lugar a un agregado de átomos o de radicales enlazados entre sí, es la base de la teoría *unitaria* que se ha desarrollado merced a los descubrimientos efectuados en el campo de la química orgánica.

Puede decirse que todo el final del siglo pasado ha sido ocupado en discusiones entre los partidarios de las teorías dualística y unitaria. Los trabajos de Kolbe, Frankland, Wurtz, Laurent, etc., son ejemplos de los numerosos tanteos llevados a cabo para dilucidar este aspecto de la valencia, que conducen a una representación unitaria. Si bien para la mayoría de los cuerpos de la química orgánica, esta concepción logra muchos éxitos, el viejo problema de las combinaciones moleculares no se resuelve.

Con la teoría dualista, la existencia de una combinación como la del ácido $C_2O_4H_2$ con $C_2O_4HK, 2H_2O$ podía explicarse asignándole la constitución:



Es cierto que había que sacrificar el principio de la invariabilidad de la valencia, pero tal fórmula explicaba bien porqué las moléculas de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ y de $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK}$, a pesar de su unión, conservaban sus propiedades individuales. En cambio ninguna representación unitaria podía adaptarse a los hechos. La química inorgánica, de evolución más lenta, se conservaba en parte fiel a la doctrina dualística robustecida por la gran cantidad de cuerpos que no encajaban dentro de las fórmulas unitarias. Así, las cloruros, las sales dobles, los hidratos, encontraban una formulación lógica en la teoría dualística.

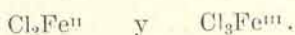
Los trabajos de Frémy, Genth y Sørensen sobre la constitución de ciertos complejos inorgánicos, revelaron la existencia de un hecho curioso que invalidaba, sin embargo, definitivamente la representación dualística. En numerosos complejos, ciertos elementos no reaccionan con sus reactivos habituales, o sólo lo hacen parcialmente; por ejemplo el compuesto del cloruro de cobalto con amoníaco conocido con el nombre de cloruro purpúreo-cobáltico se escribía $\text{Cl}_3\text{Co}; 5 \text{NH}_3$. Si se agrega iones Ag a una solución del mismo, sólo se tiene una precipitación parcial de ClAg , correspondiente a los $\frac{2}{3}$ del cloro presente. Esta anomalía, que se ha designado con el término poco afortunado de *disimulación de radicales*, es el hecho que más aboga por una representación unitaria, puesto que no es posible mantener en pie la suposición de que las partes componentes del complejo conservan individualidad propia. La teoría unitaria, tal cual se entendió en esa época, tampoco podía dar cuenta de este fenómeno. Para comprenderlo, revisemos los conceptos básicos de la doctrina clásica de la valencia, que pueden ser resumidos en la siguiente forma:

1) La valencia de un elemento o de un radical se mide por el número de átomos de hidrógeno que es capaz de sustituir formalmente.

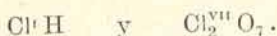
2) La valencia es una propiedad fundamental del átomo y tan invariable como su peso (Kekulé).

Esta segunda condición, impuesta por la admirable regularidad y armonía de los compuestos orgánicos, se sostenía en el terreno de la química inorgánica a fuerza de hipótesis arbitrarias y representaciones forzadas. Son de todos bien conocidos los casos del SO_2 y SO_3 , Cl_2Fe y Cl_3Fe , CINH_4 , etc., para que insistamos en ello. La variabilidad de la valencia para un mismo elemento, resistida al principio, tuvo que admitirse, aunque limitada a los casos siguientes:

1) Un elemento puede presentar varios grados de valencia respecto a un mismo elemento,



2) Un elemento puede presentar varios grados de valencia según el elemento o radical con el que está unido,



Ahora bien, la variabilidad de la valencia no puede explicarse con la ayuda de las leyes clásicas de la química. La mayor o menor capacidad de saturación de un átomo frente a otro no encuadra dentro de los hechos previsibles mediante la teoría atómica clásica y los esfuerzos realizados en ese sentido por Kolbe, Mendeléeff, van't Hoff y muchos otros no resolvieron el problema. En cambio se puso de manifiesto que la valencia de un elemento depende de las condiciones externas que presiden su combinación. Además se observó que un elemento posee un poder de saturación máximo y que para cada elemento ese poder es una cantidad constante. Esta circunstancia, evidenciada por Erlenmeyer, no fué tenida en cuenta en un principio, a pesar de la importancia que tiene y de la que sacó todo provecho, posteriormente, Werner.

El concepto de Kekulé, parcialmente ampliado en los casos indicados, no puede explicar porqué parte del cloro del cloruro de purpúreo cobáltico no reacciona con sus reactivos habituales. Si solamente un átomo de cloro precipita en presencia de iones Ag, es forzoso admitir que la unión de este cloro con el átomo metálico es distinta de las demás. Este hecho revela la existencia de dos clases de enlaces para un mismo elemento

lo que está en desacuerdo con las ideas expuestas más arriba. En ningún caso se admitía que las valencias de un elemento pudieran ser desiguales.

En resumen, si bien la teoría unitaria, representa un progreso evidente, la disimulación de los radicales exige una modificación del concepto de valencia que está fuera de su alcance.

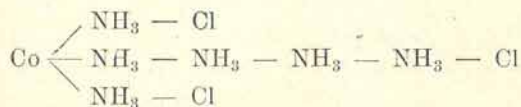
Vemos por lo tanto, que a pesar del desarrollo de la Química, no hay una teoría satisfactoria que pueda explicar, a la vez, todos los hechos descubiertos.

Como intento de explicación digno de tenerse en cuenta, merece citarse la teoría de Blomstrand, perfeccionada por Jørgensen, para explicar la constitución de las amminas. Estos autores admiten que las combinaciones son formadas por átomos o radicales unidos en cadenas similares a los de la química orgánica. Así el nitrógeno, que es siempre pentavalente, puede formar, al estado de amoníaco, agrupaciones de este tipo:



Estas agrupaciones son reemplazadas por otros residuos, o radicales que gozan de idéntica propiedad como ser: $-\text{NO}_2$, $-\text{CO.O}$, etc.

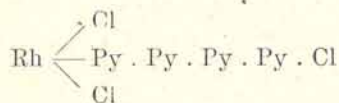
Suponen que los átomos terminales de estas cadenas son lábiles y tienen el poder de conferir un carácter eléctrico determinado a la molécula a que están unidos. Pero la propiedad principal que los distingue es la de reaccionar con sus reactivos habituales. Así, en el cloruro de lúteo-cobalto $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ que se representa



se indica bien el hecho de que los átomos de cloro reaccionan con el ion Ag.

Blomstrand supone que los átomos unidos directamente al átomo metálico, sin intermediarios amminicos, no sufren diso-

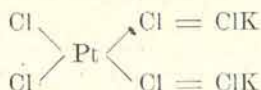
ciación electrolítica y pierden la propiedad de reaccionar con sus reactivos. Así en el compuesto piridínico del cloruro de



rodio se observa que los átomos de cloro unidos al átomo metálico están disimulados, lo que realmente sucede.

Por primera vez, Blomstrand, en 1869, descubre una relación entre la afinidad y la capacidad de saturación. Observa que los elementos que son muy electropositivos o muy electronegativos tienen menos capacidad para saturarse.

Pronto se observó que la teoría de Blomstrand-Jørgensen no puede explicar satisfactoriamente la constitución de muchos complejos. Para representar la fórmula de constitución del Cl_4Pt , 2ClK se recurría al esquema



donde no se tiene en cuenta la identidad de los 6 átomos de cloro, debiendo admitirse además que 4 de ellos funcionan como trivalentes. Además, los casos de isomería, cada vez más frecuentes en la química del Pt y del Co, creaban a esta teoría dificultades insalvables.

En resumen, tomando como base los postulados de la doctrina clásica de la valencia, no es posible, sin el agregado de hipótesis arbitrarias, encontrar una representación lógica y coherente de la constitución de una gran parte de combinaciones cuya importancia, menoscabada en un principio, ha ido creciendo a la luz de nuevos descubrimientos.

Hemos visto que para una gran cantidad de compuestos, la teoría clásica es suficientemente buena. Constituyen la mayoría de las especies estables de la química, generalmente combinaciones sencillas, de átomo con átomo, que se originan entre elementos de carácter eléctrico netamente definido.

Ejemplos, de este tipo de combinaciones son el ClNa , BrK , CO_3Ba , etc. La misma sencillez se amolda a cualquier representación y no existen mayores dificultades en la interpretación de sus propiedades. El carácter esencial que los distingue es el de que sus partes constituyentes, una vez separadas, no tienen existencia propia como combinaciones.

En cambio, ciertos elementos, sobre todo los de carácter eléctrico poco definido, forman compuestos más complicados, en los cuales los constituyentes son moléculas cuya existencia como individuos químicos aislables es posible, por ejemplo Cl_3Cr , $6\text{H}_2\text{O}$. Esa categoría de compuestos que no encuadran dentro de los límites fijados por la teoría clásica de la valencia, constituye la de los complejos.

Por lo tanto, un *complejo* es un compuesto que puede considerarse como resultante de la asociación de moléculas más sencillas.

Pero esta definición es muy vaga, y su misma generalidad nos va a exigir diferenciar aún más las combinaciones que engloba. En efecto, en algunos casos de asociación de moléculas, es sumamente sencillo distinguir en el complejo sus constituyentes; éstos conservan en parte sus propiedades particulares y los complejos de esa clase se caracterizan por su poca estabilidad. En solución, presentan la mayoría de las propiedades de sus componentes y son estables en presencia de los productos de su descomposición, es decir, cuando existe un equilibrio químico entre el compuesto y sus partes. Se amoldan perfectamente a la representación dualística, como hemos visto anteriormente. Los productos de adición de la química orgánica y las sales dobles de la química inorgánica son ejemplos típicos de estas uniones que se designan con el nombre general de *combinaciones moleculares*. Como ejemplo, citemos el hidrato de cloral $\text{C}.\text{Cl}_3\text{COH}$, H_2O y el alumbre de hierro, que en solución da origen al equilibrio:

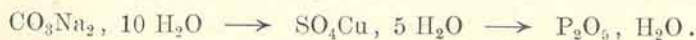


En cambio, ciertos complejos presentan propiedades completamente distintas. En éstos, no es posible diferenciar las agrupaciones moleculares que los forman, sea al estado sólido

o en solución. Se desprende que su estabilidad es mucho mayor que la de las combinaciones moleculares. Debido a ello, la molécula compleja puede ser considerada como una reunión de grupos atómicos de funciones definidas, que sirven para caracterizar y clasificar el complejo. Además, es posible en ellos sustituir algunas agrupaciones atómicas o elementos, sin que se resienta la estabilidad de la molécula. Para un mismo elemento que sirve de base, se obtendrán, entonces, infinidad de compuestos y los casos de isomería son frecuentes. Una notación química adecuada, deberá tener en cuenta estos hechos, con el mínimo posible de hipótesis arbitrarias. Estas combinaciones, características de los metales débilmente electropositivos, Co, Ni, Rh, Cr, etc., se designan con el nombre de *complejos perfectos*.

Existe por fin una clase de compuestos que participa en parte de las propiedades de los complejos perfectos y de las combinaciones moleculares. Sin llegar a la labilidad de los componentes de estos últimos, estos complejos están formados por agrupaciones atómicas que son sólo estables en ciertas condiciones. A bajas temperaturas, muchos de ellos se comportan como complejos perfectos, a la temperatura ordinaria son verdaderas sales dobles. En ellos, los casos de sustitución son raros y su misma inestabilidad es un impedimento para que se puedan aislar en buenas condiciones. Tipos representativos de esta clase de cuerpos son el Br_3K , el $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$, etcétera. Se les designa generalmente con el nombre de *complejos imperfectos*.

Esta clasificación no es rigurosa, debido a la gran cantidad de cuerpos de propiedades diferentes que pretende abarcar y a la dificultad de imponer límites a los diferentes grados de estabilidad; así en los hidratos, se puede pasar, gradualmente, de la sal con agua débilmente unida, hasta el cuerpo en el que no es posible diferenciarla sin hacer intervenir medios poderosos. El siguiente ejemplo puede servir de ilustración:



El agua en estas tres combinaciones está unida con distinta fuerza; es sólo cuestión de grado, lo que indica que la unión

debe responder a una característica común, a pesar de las propiedades diferentes de estos cuerpos. Sólo puede utilizarse esta clasificación como criterio de diferenciación entre compuestos y permite además seleccionar los métodos de estudio, puesto que es evidente que para estudiar un complejo perfecto, se deberán emplear medios muy distintos de los que convendrán para el estudio de las sales dobles. En este último caso, los recursos de la mecánica química, de la regla de las fases serán auxiliares utilísimos para resolver los casos de equilibrio. Para los complejos perfectos, los métodos de sustitución de la química orgánica, el estudio de la isomería y de las propiedades de sus soluciones más o menos estables, serán más convenientes.

Estas características de cada grupo, hacen ver la dificultad que existe en encontrar una teoría coherente que explique por igual la constitución de todos estos cuerpos.

— Las Lecciones de Gans en La Plata,

La barbarie hitlerista frente a la ciencia alemana. — Una oportunidad para radicar investigadores en nuestro país. — Franck. Haber. Polanyi. — La trayectoria estudiantil. Un consejo de Lara y un abogado que se pierde. — El nacimiento de la "Reforma". — 1919-20. — Demagogia estudiantil. — La trayectoria profesional burocrática. — En busca de medios. — Un topógrafo que cobra \$ 400 mensuales por escuchar relatos de aventuras. — El apoyo de Gans. — Los títulos argentinos en el concepto germánico. — Represalias a la sombra de 1914. — El sudamericano visto por el teutón. — GÖTTINGEN. — La "máquina" administrativa universitaria. —

El Dr. Gaviola nos recibió en su biblioteca.

Acababa de recortar de «La Nación» la noticia de la renuncia en Alemania del profesor Haber y de Polanyi, su colaborador, como respuesta contra la acción antisemita del hitlerismo. El trozo de papel, rasgado simplemente con los dedos, fué a unirse en un broche con otro en que, días pasados, fuera dada análoga información con respecto al profesor J. Franck. Casi podemos asegurar que los irregulares recortes nunca darán a una tijera el trabajo de diferenciarlos de dos trozos de papel arrancados al azar. Advertimos aquí la diferencia de su atención entre lo esencial y lo superfluo.

— He aquí — nos dijo el Dr. Gaviola — una espléndida oportunidad para conseguir un buen plantel de investigadores para nuestra Universidad. Y, respondiendo a nuestras dudas sobre si tales eminencias acep-

La crítica más certera y concreta de que ha sido objeto la organización universitaria de nuestro país, y las proposiciones más radicales para suprimir los factores que se oponen al desarrollo de la cultura científica en la Argentina, provienen del joven hombre de ciencia que ocupa la cátedra de Físicoquímica en nuestra Facultad, profesor Gaviola.

La juventud estudiosa tenía el derecho de conocer las razones íntimas que inspiran las doctrinas reformistas que el doctor Gaviola ha hecho públicas en conferencias, artículos periodísticos y en un libro dedicado a este tema. Precisaba aducir una opinión objetiva sobre el autor de juicios tan terminantes, como garantía de su adhesión. Pero las circuns-

me Descubrieron la Física

— dice el Dr. Gaviola.

Con Franck y Born. — Balance: dos profesores de trabajos en 47 inscripciones (?). — BERLÍN. — La tesis. — PARÍS. — Su pobreza en bibliografía. Mme. Curie y Perrin. — El "bebé" Perrin y un fosforoscopio que duerme. — Con Wood, en BALTIMORE. — Tres trabajos en colaboración y dos por su cuenta. — En WASHINGTON. La bondad de un tubo sucio. — Más publicaciones. — Una crítica por catorce que no da flores pero sí frutos. Hacia la ARGENTINA. — Un seminario que fracasa. — Wisconsin ofrece y no se acepta. — Otra vez Alemania. En busca de Schrödinger. — El concurso para Físico-química. — El retorno... y después lo conocido.

tancias que mediaron en su incorporación a nuestra Facultad, prestaban al intento cierto equívoco, desaparecido hoy tras la labor desarrollada. Por eso aprovechamos gustosos la coyuntura ofrecida por su reciente reintegración — esperamos que definitiva — a nuestro medio, para brindar a los lectores la adenda presentada. Ni esbozo de semblanza, que fuera tardía; ni descripción de su labor científica que, por muy brillante, sólo amenguamiento de nuestras fuerzas podría suscitar. Preferimos como más útil y alentador, así como más propicio para la compenetración moral y la simpatía, mostrar el itinerario estudiantil seguido por el actual Prof. Gaviola como un ejemplo concreto que juzgamos doblemente ilustrativo.

seguramente se adelantaría Norteamérica a ofrecerles su contrato; pero no hay allí, ahora, tantos lugares disponibles. Polanyi, por sus valores y su juventud, es el tipo de investigador que debiéramos elegir para nuestra Facultad, huyendo del error de traer hombres ya célebres.

Buen conocedor de aquel ambiente y de sus hombres de ciencia, el Dr. Gaviola nos exteriorizó su extrañeza por estas renunciadas. Franck es un hombre desvinculado de todo interés político o social y dedicado en

tarian radicarse aquí, añadió:

— Desde luego que la oferta debería ser razonable. Pero se tiene a favor un deseo íntimo que siempre alienta en el hombre de ciencia europeo: librarse del ambiente de odios que agita de continuo a la vieja Europa. Y para los europeos cultos, América es la tierra libre de fanatismos, propicia para la labor intelectual. Cierto, que

absoluto a su laboratorio. Haber tiene por su parte que estar a cubierto de cualquier insinuación sobre su origen judío: los nacionalistas no podrán olvidar que él fué quien evitó que Alemania, bloqueada al comienzo de la guerra, tuviera que rendirse a los tres meses por agotamiento de los nitratos para fabricar pólvora y explosivos. Estas renunciaciones deben, pues, ser interpretadas como una indignada reacción frente a la desorbitada campaña antisemita del hitlerismo — concluyó.

Hubimos de retrotraer la conversación sobre el tema que nos llevara allí. Y a su invitación a que interrogáramos, entramos a nuestro asunto:

— *Suponga, Dr. Gaviola, que está hablando en rueda con los muchachos de «Química»; y responde a la curiosidad de la gente nueva, que quiere hallar su camino. Por ejemplo; causas que resolvieron su partida para Alemania; la influencia de Gans en esta decisión...*

El Dr. Gaviola reunió muy pronto sus recuerdos y nos habló de esto como de una cosa del presente.

— Lo que me resolví a abandonar el país para seguir los estudios en otra parte, fué la huelga universitaria de 1919-20. Ella me convenció directamente, debido a mi actuación en los organismos estudiantiles, de que el ambiente estaba podrido arriba y abajo y que el clima moral del país y de la Universidad era inapropiado para la ciencia pura. Decidido a dejar el país para estudiar física en el extranjero, hablé con el Ing. Félix Aguilar, por confiar en sus opiniones, como las de uno de los pocos profesores capaces, preparados, moralmente íntegros y dedicados exclusivamente a la ciencia, que conocía. Aguilar me recomendó en seguida que fuera a Göttingen, y me regaló algunos folletos de esa Universidad.

Recordamos a esta víctima de la demagogia reformista, que fué el Prof. Aguilar.

— En efecto — prosiguió el Dr. Gaviola — al finalizar la huelga, Aguilar fué expulsado del Observatorio de La Plata por los estudiantes. Este episodio fué decisivo para mis proyectos de abandonar el país; él me dió la absoluta certeza de mis impresiones sobre su ambiente moral, incluida la Universidad.

— *¿Y qué papel correspondió, entonces, a las lecciones de Gans? —* intervinimos.

Richard Gans.
- *La partida.*

— Lo que hicieron las lecciones de Gans, fué descubrirme la Física. Debe saberse que yo salí del Colegio Nacional de Mendoza con una inclinación íntimamente definida hacia las ciencias exactas. Pero, como la

generalidad de nuestros bachilleres, yo creía que la Universidad se concretaba en la Medicina, la Abogacía y la Ingeniería. Ignoraba que existiesen en el país los doctorados de física, de matemáticas, de astronomía...

—...y de química — interrumpimos.

— No — prosiguió el Dr. Gaviola — yo sabía que existían doctores en química, porque lo era mi profesor de física en Mendoza, el Dr. Lara. Precisamente él — a causa de las frecuentes discusiones que le planteaba — me aconsejaba que siguiese abogacía. Si elegí de entre las tres carreras más conocidas la Ingeniería, fué porque era la más próxima a mis inclinaciones y en la que creía iba a hallar lo deseado. Ya en la Facultad me convení de mi error y comprendí, al oír a Gans, que era la Física lo que verdaderamente me atraía. Resuelto, pues, a ir a Göttingen, según el consejo de Aguilar, Gans me dió una recomendación para el Prof. Pohl de aquella Universidad.

Aquí pedimos al Dr. Gaviola informes sobre la equivalencia reconocida en Alemania para el bachillerato argentino.

— El único título de bachiller argentino que permite el ingreso directo a las universidades alemanas, es el que expide el Colegio Alemán de Belgrano. A los otros, se les exige examen complementario de matemáticas, y de historia, geografía y lengua alemanas. Pero existe una suficiente elasticidad en las reglamentaciones que permite salvar estas pruebas a cambio de una presentación de un profesor que goce de prestigio científico. A mí, la carta de Gans para Pohl, me bastó. Recíprocamente, una carta mía para Franek, ha permitido a mi hermano Carlos su ingreso directo. Estas reglamentaciones tienen, más bien, una finalidad diplomática de represalia que se ejerce contra los estudiantes de las naciones beligerantes, contrarias a Alemania en la guerra del 14.

Formulamos a esta altura la pregunta que hubiera salido de la imaginaria rueda de estudiantes, entre los que habíamos pedido al Dr. Gaviola que se considerara hablando, en cuanto se hubiese iniciado la primera pausa: finanzas... El Dr. Gaviola no esquivo por «prosaicas» estas cuestiones; por lo contrario cree que es necesario tratarlas porque es imposible prescindir de ellas en la vida real. Y nos explica cómo hizo para costearse su proyecto.

— La primera vez que hablé a mi padre de irme a Europa, se mostró dispuesto a ayudarme: «Cuanto te quieras ir venderé dos o tres bueyes y con eso pagas el viaje». Pero meses después cambió de opinión. Su situación económica era mala y sobre él influyó tal vez el temor de mi madre de tenerme alejado por varios años, fuera del alcance de sus consejos. Como mi resolución era definitiva, decidí financiarme la partida

y el primer año en Alemania, seguro de que después contaría con ayuda de la familia. A tal efecto me diplomé de agrimensor en La Plata en enero de 1921 y me puse a hacer mensuras en Mendoza. Conseguí también un empleo de Topógrafo de la Dirección provincial de Minas, con \$ 400 mensuales. El trabajo allí consistía en oírle contar al Ing. Villanueva (70 años) sus aventuras por las pampas y montañas argentinas. En un año economice de dos a tres mil pesos y, después de perder como quinientos en una especulación sobre marcos baratos, me embarqué en marzo de 1922. En 1925 obtuve una beca por un año de la Universidad de La Plata, a fin de poder terminar mis estudios. Las gestiones necesarias las hizo Gans.

— *¿Le fué difícil adaptarse al nuevo ambiente?* — apuntamos.

Frente al nuevo medio. - Göttingen.

— Menos de lo que esperaba — nos respondió dispuesto a brindarnos alguna de sus interesantes observaciones psicológicas. — Cree uno que será un Don Nadie en esos eminentes establecimientos y se encuentra con que lo reciben como a un « enviado especial ». Todos los países tienen su « complejo de inferioridad nacional », como reacción al exceso de orgullo local que se predica en las escuelas. La esposa de un profesor de Göttingen me confesaba que no quería que sus hijos salieran del país, por miedo a que, comprobando « de visu » las mentiras chauvinistas, perdieran su fe en la superioridad de la raza germana. En los Estados Unidos se desprecia a la madre patria (Inglaterra) de conciencia para afuera, pero se la admira de conciencia para adentro. Por otra parte, en Europa creen de buena fe que los sudamericanos somos todavía monos que vivimos entre las ramas de la selva virgen. Al comprobar que somos iguales a ellos, el desprecio anterior se torna en admiración. Lo mismo me sucedió al llegar a los EE. UU. en 1927. Era un « mono » de Sudamérica doctorado en Berlín: algo muy digno de ser visto y oído.

La "máquina" administrativa.

Pasando en seguida a los detalles de su vida en las universidades alemanas, el Dr. Gaviola nos muestra, a título de información sobre el contralor universitario, sus protocolos de estudiante de Göttingen y de Berlín. Acusan una gran simplificación sobre el sistema nuestro. Una especie de certificado de estudios con las firmas del rector y secretario de la Universidad, constituye la tapa de una libreta en que figuran, escritos por el propio alumno, semestre por semestre, los cursos y profesores a que se ha inscripto. En columna inmediata, las anotaciones de

Tesorería y en las dos restantes las firmas y fechas de los profesores al tomar conocimiento de que el alumno está inscripto y, en el caso de ejercicios o trabajos de laboratorio, la firma al final del curso. En estas últimas anotaciones de Tesorería y de los profesores se ha usado a menudo simple escritura a lápiz-tinta. A pesar de estas simplificaciones, las cosas, al parecer, marchan bien allí.

El Prof. Gaviola, recordando la labor desarrollada en los 3 semestres que pasó en Göttingen, nos dice que lo mejor que allí hizo fueron los trabajos prácticos completos de Física con Franck. Sin embargo, hojeando la libreta respectiva, hallamos nombres familiares en la física y la química modernas. Con Franck, además de lo ya mencionado, siguió dos cursos teóricos; uno de Radioactividad; otro de Teoría atómica. Con Pohl, el artista de la física experimental didáctica, un curso. Con Tammann, otro de Físicoquímica. Con Born, dos cursos teóricos: Mecánica y Teoría cinética de la materia; y cuatro cursos prácticos: Ejercicios de física teórica, íd. de mecánica, coloquio y proseminario.

En Berlín.

- La tesis.

A fines del 23 marché a Berlín — prosigue el Dr. Gaviola. — La atracción de la gran ciudad venció sobre el ambiente calmo y tranquilo de ciudad provinciana de que gozaba Göttingen. Deseos de cambiar de ambiente; de conocer más. Indudablemente para estudiar era mejor el que dejaba. No llevé ninguna recomendación. Me inscribí en un Curso de trabajos prácticos para adelantados, dado por Peter Pringsheim, del que quedé excluido por exceso de solicitantes, lo que es habitual. Pero Franck, por propia cuenta, escribió sobre mí a Pringsheim, y a la vez éste, como a todos los excluidos antes de ser rechazados definitivamente, me llamó para que me defendiera. El resultado fué que me invitó a entrar a colaborar con él en su laboratorio particular, aunque debí inscribirme en su curso, que no seguí, para poder trabajar con él, ya que yo no era egresado ni doctorante. Los primeros trabajos publicados con él son de 1924, cuando cursaba mi quinto semestre. Bajo su dirección, en colaboración con él o por mi cuenta, seguí trabajando en su laboratorio hasta marzo de 1927.

Hojeando la libreta de estudiante en Berlín advertimos que ya en el segundo semestre figura la inscripción con Pringsheim como Trabajos de investigación en física. De paso advertimos entre el profesorado, nombres familiares, más familiares aún: Planck, von Laue, Einstein, Nernst.

— El Prof. von Laue — nos aclara Gaviola — tiene una dicción tan defectuosa que le hace difícil dictar clases. Se ocupa de los ejercicios del curso de Planck (1) y sólo a pedido de los muchachos que

(1) Ahora a cargo de Schrödinger.

ya lo conocen y están acostumbrados a su voz, dicta cursos especiales.

Antes de dejar los mencionados protocolos de estudios, observamos que, aparte de los ejercicios matemáticos de la física teórica y de un curso práctico de vidrio, el Dr. Gaviola hizo los trabajos experimentales en un solo laboratorio y con un solo profesor en cada una de las dos Facultades en que estudió: Franck, en Göttingen; Pringsheim, en Berlín. Sin embargo, el número total de sus inscripciones es de 47. Esto nos sugiere algunas comparaciones con nuestro sistema, que se distingue precisamente por la multitud de profesores que interviene en la preparación de cada alumno, con lo que se desplaza su responsabilidad científica a cambio de un exceso de exámenes que invierten en esfuerzos repetidos e inútiles, lo mejor de las energías del estudiante.

El Prof. Gaviola baja de uno de los estantes altos una copia de su trabajo de tesis. Bajo una cubierta cuya disposición ya es tradicional en la Universidad de Berlín, y antecedido por la mención del «Geheimrat» Nernst y el Prof. von Laue, que tuvieron a su cargo el análisis del trabajo, y por una dedicatoria al Prof. Dr. Richard Gans, en memoria de sus lecciones en La Plata, se encierran 29 páginas de los «Annalen der Physik», en donde ya había aparecido dicho trabajo. Su título es: «Los tiempos de extinción de la fluorescencia de las soluciones de colorantes». Este trabajo, que incluye la preparación de un aparato para medir tiempos del orden de 10^{-9} de segundo, que luego fuera perfeccionado por el propio Dr. Gaviola, originando una publicación especial, le ocupó año y medio. A su terminación, volvió a la Argentina, hizo tres meses de servicio militar en Córdoba y a su regreso a Alemania en mayo de 1926, se puso apresuradamente a prepararse para el examen final que fué a fines de junio. Ya egresado, siguió en el laboratorio de Pringsheim, publicando trabajos sobre su método de medida de los tiempos de extinción y sobre la influencia que en los mismos ejerce la concentración y la temperatura de las soluciones.

París. - "Bebé" Perrin y el fosforoscopio.

— Entre tanto — prosigue el Dr. Gaviola — escribí al International Education Board, solicitando una beca para trabajar con Wood en Baltimore. Acompañaba la propuesta con las firmas de Pringsheim, von Laue y Nernst. Fué resuelta negativamente porque no se daban becas a sudamericanos. Einstein escribió entonces a la Central en París, diciendo que se me debía dar la beca porque me proponía realizar trabajos que él consideraba de importancia. Simultáneamente decidí mi traslado a París para gestionar personalmente la beca. Esto fué en abril de 1927. La conseguí; pero entraría a regir 6 meses después. Para mantenerme durante ese tiempo contaba con sólo 200 dólares en mi poder. Después de

haber vivido la época de la inflación en Alemania y contando con un cambio favorable además, no podía por menos de afrontar y salir bien de la situación. Dedicué mi tiempo a completar algunas lecturas. Estudié todos los trabajos de Wood que pude conseguir (como doscientos). Palpé entonces la pobreza de las bibliotecas francesas respecto a publicaciones científicas extranjeras. Lo mejor provisto, en medio de todo, era el Instituto de Mme. Curie. Asistía también al laboratorio de J. Perrin en el cual, Perrin hijo, Francis Perrin, se ocupaba entonces de fluorescencia. Se realizaban coloquios semanales, más reuniones familiares que científicas, con asistencia de las señoras. Así fué cómo, en una de aquellas reuniones, Francis Perrin bastante fastidiado a la sazón por el poco crédito que se prestaba en el ambiente científico a su descubrimiento del primer líquido fosforescente, hubo de desistir de hacerme la demostración, porque el cuarto en que tenía el fosforoscopio de Becquerel estaba ocupado por su propio bebé, entregado al sueño, y dejado allí por su esposa. Más tarde tuve oportunidad de comprobar la fosforescencia del sulfato de uranilo en ácido sulfúrico preparado por Francis Perrin, quien me explicaba los resultados negativos de quienes, sin negarle su trabajo, lo descalificaban, por impurezas, fáciles según él de eliminar, por simple ebullición del ácido sulfúrico con nítrico. A los amables ratos pasados con ellos, y a las lecturas, añadía, para completar mi tiempo, diversiones y el aprendizaje del inglés.

Con Wood en Baltimore.

— Llegó setiembre y dispuse mi partida para Estados Unidos — prosigue el Dr. Gaviola, iniciando una vuelta al tono anterior de nuestra conversación, después del intermedio parisiense. — Trabajé con R. W. Wood, en Baltimore, un año, sobre fluorescencia del vapor de mercurio, publicando tres trabajos en su colaboración y dos por mi cuenta.

El Dr. Gaviola nos habla de las características personales de este gran trabajador de laboratorio que es Wood, de sus modalidades y rarezas, diseñando una animada semblanza que lamentamos no poder reproducir, ya que los elementos anecdóticos que la componen le darían una extensión excesiva, sin aportar mayor cosa de interés general. En cambio pedimos al Dr. Gaviola la razón de preferencia a favor del mercurio en los trabajos de esta rama de la investigación.

— Son varias razones — nos expuso. — En primer lugar, porque se dispone de una lámpara de mercurio eficaz, durable y de fácil manejo. Además su luz de resonancia se halla en un campo conveniente del espectro, al cual es transparente el cuarzo. Por otra parte, la presión de saturación del vapor de mercurio a temperatura ambiente, del orden del milésimo de milímetro, es cómoda para el estudio de los fenómenos de

resonancia, y esta presión de vapor varía fuertemente con pequeñas variaciones de temperatura. Finalmente, a diferencia del sodio, cuya línea de resonancia ofrece la ventaja de hallarse en el visible, no ataca como éste al vidrio ni al cuarzo.

Washington.

— Estando con Wood, — nos dice el Dr. Gaviola, retomando el hilo de su relato — recibí varias propuestas para radicarme en los EE. UU. Wood mismo me propuso que me hiciera cargo de la máquina de Rowland para el trazado de redes ópticas. De parte de la Universidad católica de San Luis, se me propuso dirigir la creación de un Instituto de física. Este ofrecimiento me fué formulado por intermedio de Hertzfeld, que es profesor en Baltimore. Loeb, de Berkeley, me proponía al mismo tiempo que fuera a trabajar con él. Acepté finalmente la proposición de Gregory Breit, físico del Departamento de magnetismo terrestre de la Institución Carnegie de Wáshington, para trabajar en la obtención de altos potenciales eléctricos para conseguir partículas muy veloces. Pero puse la condición de no dedicarles más que 7 meses. Aprendimos en ese breve plazo que un tubo sucio resiste potenciales mucho más elevados que uno limpio. Esta constatación, debida a un percance de laboratorio, es actualmente la base de la técnica de fabricación de tubos para altos potenciales. La suciedad de nuestro tubo, formada de restos carbonosos del aceite que se intentó expulsar por calentamiento evacuando los gases, ha sido sustituida por un delgado baño de plata que luego se raspa quedando un revestimiento metálico formado por finos anillos muy próximos. Se consigue evitar la acumulación de grandes potenciales en puntos próximos mediante una distribución uniforme del potencial a lo largo del tubo. Estando allí proseguí también las experiencias iniciadas con Wood, publicando 5 trabajos más sobre átomos metaestables, en la «*Physical Review*». Publiqué asimismo un trabajo de crítica (*), analizando trabajos de catorce físicos norteamericanos, incluso Wood, sobre un pretendido fenómeno que ocurriría en la fluorescencia. Coseché varias respuestas, desde luego poco amables, a las que no contesté; pero el hecho es que se ha dejado de hablar de tales fenómenos, incluso por parte de los que tan mal tomaron mi análisis.

Nos quedaba por saber el porqué de su rechazo a las propuestas para radicarse en los Estados Unidos.

A la Argentina.

— No las acepté — nos contesta — porque quería volver pronto a la Argentina. Creía un deber mío ayudar a la reorganización de la ciencia

(*) *On time-lags in fluorescence and in the Kerr and Faraday effects*, by E. GAVIOLA. «*Physical Review*», 33, 1023 (1929).

nacional. Escribí al Dr. Loyarte, presidente de la Universidad de La Plata, quien me ofreció una cátedra en el Colegio Nacional y un puesto de investigador en el Instituto de Física, y salí de Washington el 4 de marzo de 1929, día de la asunción de la presidencia por Hoover, haciendo el viaje Nueva York-Panamá-Valparaíso-Buenos Aires por cuenta de la Institución Rockefeller. Ya en La Plata, intenté la formación de un seminario en el que participaron Grinfield, Magliano, Charola, Loedel Palumbo, Durañona y Sagastume. En unos pocos meses me convencí de que era prematura la organización de los estudios científicos en la Argentina. Por eso escribí el artículo «La ciencia mundial y la Argentina» que publicó *La Prensa* a comienzos de 1930, recomendando el envío de estudiantes al exterior. Recibí y rechacé, en esa época, una oferta muy favorable de la Universidad de Wisconsin. En octubre, pedí licencia; quería volver a Alemania para conversar con Schrödinger y otros sobre un trabajo que tenía en preparación (*). Fué entonces mientras estaba en Berlín, cuando me llegó la invitación a que me presentara al concurso para la cátedra que actualmente ocupo. Después de pensarlo mucho y de discutirlo con mi amigo y colega R. M. Langer, acepté la invitación. Lo demás — coneluyó — ya lo saben ustedes.

Muchos interrogantes nos quedaban sin hacer. Los caminos mejores para los muchachos de *Química* que deseen prepararse para su especialidad; y otros por el estilo. Pero la hora era inapropiada. Ya en el umbral, formulamos a nuestro joven profesor de físicoquímica la última pregunta:

— ¿Cuántos trabajos lleva publicados?

— Unos treinta — nos respondió, y nos despedimos.

Soltloquio y Resumen.

Mientras nos alejábamos íbamos pasando en revista lo más saliente de la vida universitaria que acabábamos de conocer en detalle. Trabajar en un solo laboratorio. Tener un gran profesor, el mismo, siempre cereá. No haberse extenuado nunca repasando en una noche toda una asignatura para tartamudearla al día siguiente en un examen. Poder dedicar a cualquiera de los temas que despertaran su interés cuanto tiempo haya querido, sin apremios de programas, de regularidad en los cursos. Estudiar lo que interesa. No soportar ninguna asignatura inútil o antipática. Escuchar sólo al profesor de méritos, y el que uno elige.

En resumen; comprendimos el origen de la convicción que anima al Prof. Gaviola en sus campañas de reorganización de la Universidad.

Y comprendimos lo poco que sienten la realidad aquellos que le piden suavidad en las críticas y demoras en las reformas.

(*) E. GAVIOLA. *Dualidad y determinismo. El sistema doble de conceptos usados en la física y en la ley de causa y efecto.* «Publicaciones de la Facultad de Ciencias Físicomatemáticas» (La Plata), setiembre 1931, p. 245.

TEORIA DE LOS ELECTROLITOS

Un trabajo del Dr. Orozco Díaz no precisa ser presentado a nuestros lectores, quienes han apreciado muy especialmente sus anteriores publicaciones en CHEMIA. Descamos, no obstante, señalar, que, aparte de los reconocidos méritos del expositor, este trabajo significa, además, una especial contribución a la bibliografía en español sobre este tema, ya que no existía hasta el presente en ella una exposición de la teoría moderna de los electrolitos.

Su trabajo constituye, pues, la puesta al día de este importante capítulo de la Físicoquímica, tratado de acuerdo con la preparación de los estudiantes del Doctorado en química y conteniendo, a pesar de esta limitación, el desarrollo de la teoría de Debye y Hückel, de la que también se carecía de una exposición general en la bibliografía española y francesa.

CHEMIA se complace en hacer constar aquí su reconocimiento al Dr. Orozco Díaz por su colaboración tan entusiasta como afieaz.

VI

Hacia fines del siglo pasado existía una teoría general de los electrolitos débiles, que explicaba satisfactoriamente los hechos conocidos en ese campo. En cambio, los llamados electrolitos fuertes, resistían a toda tentativa teórica y presentaban fenómenos de difícil explicación. Veamos algunos de estos fenómenos que nos darán la clave para comprender el ulterior desarrollo de la teoría, que además de explicarlos satisfactoriamente, ha permitido profundizar el estudio de los electrolitos débiles, en forma tal, que gracias a ella podemos decir que conocemos el verdadero grado de disociación de los mismos.

Según hemos visto, existen dos métodos independientes para medir el grado de disociación de un electrolito; uno fundado en medidas de presión osmótica y otro en medidas de conduc-

tividad eléctrica. Aplicados estos métodos a los electrolitos débiles, dan valores concordantes dentro de los errores de medida; pero con los electrolitos fuertes, las discrepancias sobrepasan a dichos errores, especialmente cuando los electrolitos contienen iones polivalentes. En la tabla I, se dan valores del grado de disociación obtenidos por ambos métodos, para electrolitos fuertes en solución acuosa a 18°C.

TABLA I.

Electrolito		5×10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}
ClK. $\nu = 2$	$\alpha_1 = f_i$	0,956	0,941	0,860
	α_2	0,963	0,943	0,861
ClNa. $\nu = 2$	$\alpha_1 = f_i$	0,952	0,936	0,852
	α_2	0,953	0,938	0,875
HCl $\nu = 2$	$\alpha_1 = f_i$	0,981	0,973	0,923
	α_2	0,991	0,972	0,912
KOH. $\nu = 2$	$\alpha_1 = f_i$	0,964	0,956	0,893
	α_2	0,992	0,982	0,858
SO ₄ Mg $\nu = 2$	$\alpha_1 = f_i$	0,739	0,666	0,434
	α_2	0,694	0,618	0,324
Cl ₂ Ba $\nu = 3$	$\alpha_1 = f_i$	—	0,882	0,751
	α_2	0,899	0,878	0,788

Se ha adoptado el símbolo, f_i , para el grado de disociación definido por Arrhenius $\frac{\Delta_r}{\Delta_0}$. El grado de disociación que hemos llamado hasta ahora osmótico (α_2), se determina en realidad por métodos crioscópicos, íntimamente relacionados con la presión osmótica, pero que permiten obtener mayor precisión.

Del examen de la tabla resulta en contra de las previsiones de la teoría clásica, que los dos grados de disociación no coin-

oiden y que por lo tanto uno de ellos por lo menos es incorrecto, pudiendo serlo ambos. Convendrá entonces continuar designándolos en adelante con diferentes letras, sin abrir juicio todavía sobre su significado físico.

Veamos ahora qué consecuencias pueden sacarse del examen de las propiedades físicas de las soluciones de electrolitos fuertes, sobre su probable disociación. Es lógico pensar que cualquier propiedad física de una solución salina dependa del grado de disociación del soluto. Arrhenius demostró que en solución diluida, las propiedades de las soluciones se obtenían como suma de las correspondientes de los iones, y esta aditividad aboga por la completa disociación de los electrolitos en solución diluida. Ahora bien; se sabe que las propiedades físicas de una solución normal de ClK , se pueden calcular sumando las correspondientes del anión cloro y del catión potasio a la misma concentración, a pesar de que de acuerdo con las medidas de conductividad, deben existir en dicha solución un 25 por ciento de moléculas sin disociar. Entre estas propiedades se cuentan los volúmenes parciales, el índice de refracción, la viscosidad, la capacidad calorífica, etc.

Es bien sabido, que uno de los éxitos de la teoría de Arrhenius, fué la explicación de la constancia del calor de neutralización de ácidos y bases diluidos; el calor desprendido se debe exclusivamente, de acuerdo con dicha teoría, a la unión de los iones hidrógeno del ácido con los iones hidroxilo de la base, para dar agua no ionizada. Estando totalmente ionizados los ácidos y las bases diluidos, en todos los casos se combinan el mismo número de iones y por consiguiente se debe desprender la misma cantidad de calor (13700 cal). Si observamos ahora el comportamiento de ácidos y bases fuertes, como el HCl , el KOH , etc., en soluciones relativamente concentradas (0,5 M), en las cuales, según las medidas de conductividad deben existir un 20 por ciento de moléculas sin disociar, nos encontramos también con un desprendimiento de calor de 13700 cal, como en el caso de las soluciones diluidas.

Los hechos mencionados y algunos otros, se podrían explicar fácilmente, admitiendo que los *electrolitos fuertes* se encuentran *totalmente disociados* a concentraciones relativamente grandes y que por consiguiente, los grados de disociación me-

didos eléctrica y osmóticamente, poseen otro significado físico, por lo menos en lo que se refiere a los electrolitos fuertes, para los cuales siempre sería la unidad. Antes de continuar considerando la hipótesis de la disociación total, vamos a recordar brevemente la termodinámica de las soluciones y en especial el concepto de « actividad » introducido por G. Lewis y sus colaboradores.

VII

El primer principio de la Termodinámica establece que en todo sistema al que se entrega una cantidad de calor, δQ , y realiza un trabajo exterior, δA , se produce una variación de energía, dU , dada por la expresión:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad [1]$$

El trabajo exterior puede ser de varias clases: mecánico eléctrico, químico, etc., por lo tanto, δA , representa en general una suma de términos que podemos simbolizar con:

$$\delta A = \sum_h X_h \delta x_h. \quad [2]$$

Si en particular el trabajo exterior es solamente mecánico y producido por la variación, dV , del volumen del sistema bajo una presión uniforme, p , se tiene:

$$dA = p dV. \quad [3]$$

El segundo principio de Termodinámica, establece que en toda transformación reversible de un sistema, se cumple la relación:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad [4]$$

en la cual, dS , es la variación de la entropía del sistema; δQ , el calor absorbido y T la temperatura absoluta del mismo.

Combinando las fórmulas anteriores se tiene:

$$\sum_h X_h \delta x_h = - (dU - TdS). \quad [5]$$

Si se efectúa la transformación a temperatura constante, el segundo miembro se transforma en la diferencial de $U - TS$; luego, para toda transformación isoterma, se cumple la relación:

$$\sum_h X_h \delta x_h = - d(U - TS). \quad [6]$$

Expresión que nos dice que en toda transformación reversible e isoterma, el trabajo exterior es igual a la disminución de la magnitud, $U - TS$, razón por la cual Helmholtz la denominó *energía libre*. En adelante designaremos a esta magnitud con la letra F .

$$F = U - TS. \text{ = función de Helmholtz. } [7]$$

Si el único trabajo que realiza el sistema, es el originado por la variación de volumen, dV , del mismo, bajo la presión uniforme p , la [6] nos da:

$$pdV = - dF. \quad [8]$$

Como la mayor parte de las transformaciones con que trabaja el físico y el químico se realizan a presión y temperatura constante, cuando la transformación va acompañada de variación de volumen, se efectúa un trabajo mecánico exterior, cuyo valor puede introducirse explícitamente en la expresión [6], dando:

$$\sum_{h-1} X_h \delta x_h + pdV = - d(U - TS). \quad [9]$$

Arreglando convenientemente los términos y teniendo presente que p es una constante en nuestra transformación, se puede escribir:

$$\sum_{h-1} X_h \delta x_h = - d(U - TS + pV). \quad [10]$$

Traducida al lenguaje corriente, esta expresión nos dice, que en toda transformación reversible, isotérmica y a presión constante, el trabajo exterior *utilizable*, es igual a la disminución de la magnitud, $U - TS + pV$, magnitud que fué denominada por Gibbs *potencial termodinámico* y que designaremos con la letra Φ . *o energía libre.*

$$\Phi = U - TS + pV. \quad [11]$$

Si reemplazamos en la última ecuación $U - TS$ por F , de acuerdo con la [7], se tiene:

$$\Phi = F + pV. \quad [12]$$

Estamos ahora en condiciones de aplicar la termodinámica a los gases perfectos. Sabemos que un gas perfecto cumple la ecuación general:

$$pV = RT, \quad [13]$$

en la cual $R = 1,985$ cal.grado⁻¹. Vamos a calcular la variación del potencial termodinámico de un gas perfecto, cuando varía isotérmica y reversiblemente su molaridad (*). Diferenciando la ecuación [12] se tiene:

$$d\Phi = dF + p dV + V dp. \quad [14]$$

Substituyendo, $p dV$, por su valor sacado de la [8], resulta:

$$d\Phi = V dp, \quad [15]$$

en la cual reemplazando a V por su valor sacado de la [13]

y recordando que $\frac{dp}{p} = d \ln p$, resulta:

$$d\Phi = RT d \ln p. \quad [16]$$

(*) Molaridad es sinónimo de concentración tratándose de un gas puro.

Como a temperatura y volumen constantes, la presión gaseosa es proporcional a la molaridad, la anterior se suele usar bajo la forma:

$$d\Phi = RTdlnm. \quad [17]$$

en la cual, m , indica el número de moles de gas perfecto contenidos en la unidad de volumen.

Ahora bien; vimos en la primera parte de este resumen, que Van't Hoff demostró que las substancias disueltas cumplen las leyes de los gases, si se substituye la presión gaseosa por la osmótica y el volumen del gas por el del disolvente. Podemos definir entonces al *soluto perfecto*, como aquel que cumple la ley de Van't Hoff.

$$\pi V = RT, \quad [18]$$

(π designa la presión osmótica). Por razones prácticas conviene introducir en la expresión anterior la molaridad, que en una solución es el número de moles de soluto contenidos en 1000 gramos de disolvente y que nos transforma la ecuación anterior en:

$$\pi = mRT, \quad [19]$$

(m designa la molaridad de la solución).

Al variar la molaridad de la solución, manteniendo la temperatura constante, se produce una variación parcial del potencial termodinámico, que calculado en la misma forma que para un gas ideal nos da:

$$\text{energía libre parcial molar } d\bar{\Phi} = RTdlnm. \quad [20]$$

Con el guión sobre el símbolo Φ , damos a entender que la variación se debe exclusivamente al soluto, es pues solo parcial.

Integrando la ecuación anterior resulta:

$$\bar{\Phi} = RTlnm + \bar{\Phi}_0, \quad [21]$$

en la cual $\bar{\Phi}_0$ es una constante de integración, cuyo valor no

nos interesa por ahora. La ecuación que acabamos de obtener, vale solamente para solutos ideales, los solutos reales se acercan al estado ideal con tanta mayor aproximación cuanto mayor es su dilución.

Para poder aplicar a gases y solutos reales, las consecuencias que resultan del estudio termodinámico de gases y solutos ideales, G. Lewis ideó en 1907 el concepto de *actividad*. La actividad es una magnitud que reemplaza a la molaridad en la ecuación [21] y que se identifica con ella a dilución infinita; indicándola con la letra ξ , se tiene:

$$\bar{\Phi} = RT \ln \frac{\xi}{\xi_0} + \bar{\Phi}_0, \quad [22]$$

en la expresión anterior, ξ es la actividad en el estado en que el potencial termodinámico es $\bar{\Phi}$ y ξ_0 , en el estado en que el potencial termodinámico es $\bar{\Phi}_0$.

Más conveniente resulta utilizar lo que se ha denominado actividad relativa, que es el cociente de la actividad absoluta ξ por la de un estado que se toma como standard ξ_0 y que se elige convenientemente. A esta actividad relativa la llamaremos en adelante simplemente actividad y la indicaremos con la letra a , tendremos entonces:

$$a = \frac{\xi}{\xi_0} \quad [23] \quad \bar{\Phi} = RT \ln a + \bar{\Phi}_0. \quad [24]$$

Lewis y sus colaboradores han ideado una serie de métodos que permiten el cálculo de las actividades y que se fundan en medidas de presión de vapor, crioscópicas, ebulloscópicas, de solubilidad, de fuerza electromotiz, etc., en cuyos detalles no podemos entrar. Además ha resultado conveniente definir el llamado *coeficiente de actividad*, γ , mediante la relación:

$$\gamma = \frac{a}{m}, \quad [25]$$

magnitud que tiende a 1, cuando, m , tiende a cero, pues debemos encontrar las leyes de los gases y solutos perfectos como

límite de las de los gases y solutos reales, cuando la concentración es infinitamente pequeña.

La ley de Acción de las Masas de que hablamos en la primera parte de este resumen, sólo es rigurosamente válida para gases y solutos perfectos, si hacemos intervenir en ella, las concentraciones o molaridades de los distintos componentes. Para poderla aplicar en todos los casos, es necesario reemplazar las concentraciones por las actividades, como puede demostrarse fácilmente utilizando la expresión [24], y recordando que las condiciones de equilibrio se obtienen igualando a cero la variación del potencial termodinámico total del sistema. Para una reacción representada por el esquema:



la verdadera constante de equilibrio estará dada por la expresión:

$$K = \frac{a_{A'}^{n_{A'}} \cdot a_{B'}^{n_{B'}} \cdot \dots}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B} \cdot \dots} \quad [26]$$

Por idénticas razones la constante de ionización de un electrolito mono-monovalente estará dada por la expresión:

$$K = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_u}, \quad [27]$$

en la cual a_+ y a_- son las actividades del catión y anión respectivamente y a_u la del electrolito sin disociar.

Los métodos experimentales para medir actividades iónicas, no permiten desgraciadamente determinar por separado las del anión y catión, dándonos sólo su producto; este hecho ha obligado a introducir en los cálculos la llamada *actividad iónica media*, que es igual a la raíz cuadrada del producto de las actividades del catión y del anión.

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} \quad [28]$$

La actividad iónica media que hemos designado con la letra a_{\pm} , se puede determinar experimentalmente a base de medidas crioscópicas y de fuerza electromotriz. En correspondencia con la actividad que acabamos de definir, se utiliza un *coeficiente de actividad medio*, dado por la relación:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m}, \quad [29]$$

cuyo valor tiende a la unidad cuando m tiende a cero.

La determinación experimental de gran número de coeficientes de actividad de electrolitos fuertes, permitió a Lewis y Linhart establecer una ley empírica que relaciona a dicho coeficiente con la molaridad de la solución; esta ley puede expresarse mediante la ecuación:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \beta m^{\alpha}, \quad [30]$$

en la cual β y α son dos coeficientes cuyos valores resultan de la experiencia y de los cuales β depende especialmente de las valencias de los iones. Para soluciones de electrolitos monovalentes, la experiencia da para α el valor $1/2$, la ecuación anterior en este caso puede escribirse:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \beta \sqrt{m}. \quad [31]$$

La ley que acabamos de mencionar vale sólo para soluciones diluídas.

Otro resultado importante de la determinación empírica de coeficientes de actividad de electrolitos fuertes y que se refiere a las mezclas de electrolitos es el siguiente: Si llamamos *molaridad ional*, a la suma de los productos de las molaridades iónicas por el cuadrado de las valencias de los mismos, dividida por 2, es decir que si indicamos con, z_i , las valencias de los diferentes tipos de iones de una solución y con, m_i , sus molaridades, la definición anterior nos da:

$$\mu = \frac{\sum z_i^2 m_i}{2}, \quad [32]$$

en la cual, μ , representa la molaridad ional. La experiencia verifica que el coeficiente de actividad de un electrolito en una mezcla, es solamente función de la *molaridad ional*.

Los resultados que acabamos de mencionar con respecto a los coeficientes de actividad, no han podido ser explicados en forma alguna por la teoría clásica de los electrolitos; este hecho y las anomalías señaladas en el párrafo VI, sugieren la existencia de un factor ignorado o despreciado indebidamente en la teoría de Arrhenius, cuya acción se manifiesta especialmente en las soluciones de electrolitos fuertes. En la tercera parte de este resumen, al ocuparnos en detalle de la conductividad eléctrica, mencionaremos la «ley de la raíz cuadrada», establecida empíricamente por Kohlrausch, ley que tampoco ha podido ser explicada por vía clásica, quedando evidenciada una vez más su insuficiencia.

VIII

Los hechos discutidos en los párrafos anteriores, condujeron a varios investigadores a efectuar tentativas teóricas para poner de acuerdo la teoría con la experiencia; casi todos coincidieron en atribuir las discrepancias encontradas a las fuerzas electrostáticas que indudablemente debían existir entre los iones y que no desempeñan ningún papel en la teoría de Arrhenius. De los ensayos efectuados en este sentido con más o menos éxito, el más importante es el de Milner (1912), pero las dificultades matemáticas que ofrece el método por él seguido, impiden abordar muchos problemas cuya solución fué posible recién en 1923, año en que Debye, físico de Munich, en colaboración con Hückel resolvieron el problema teórico en una forma correcta y relativamente sencilla.

Estos investigadores supusieron que un electrolito fuerte se encuentra totalmente dissociado en sus iones aún a concentraciones relativamente grandes. Por lo tanto el grado de disociación de Arrhenius, $\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$, debe poseer otro significado físico que debe resultar de la teoría. Además, la teoría debe explicar el significado del coeficiente de actividad y permitir su cálculo.

lo. Veremos cómo se resuelve esta última cuestión y dejaremos el estudio de la primera para otra parte de este resumen.

Si se diluye una solución de un electrolito fuerte monovalente, que suponemos totalmente disociado, la variación del potencial termodinámico parcial molar, será igual a la suma de la correspondiente al anión más la del catión, es decir: de acuerdo con la [24], tendremos:

$$\bar{\Phi} = RT \ln a_+ + RT \ln a_- + \bar{\Phi}_0,$$

expresión que podemos escribir:

$$\bar{\Phi} = RT \ln(a_+ \cdot a_-) + \bar{\Phi}_0.$$

Reemplazando en esta expresión al producto $a_+ \cdot a_-$ por su valor sacado de la [28], resulta:

$$\bar{\Phi} = RT \ln a_{\pm}^2 + \bar{\Phi}_0,$$

que podemos evidentemente escribir:

$$\bar{\Phi} = 2 RT \ln a_{\pm} + \bar{\Phi}_0. \quad [33]$$

De acuerdo con la definición de coeficiente medio de actividad contenida en la expresión [29], la anterior toma la forma:

$$\bar{\Phi} = 2 RT \ln m + 2 RT \ln \gamma_{\pm} + \bar{\Phi}_0. \quad [34]$$

Ahora bien, si los iones fueran solutos perfectos, es decir, si entre ellos no existieran fuerzas de atracción o de repulsión electrostáticas, la disminución del potencial termodinámico en la dilución que estamos considerando y en el supuesto de la disociación total del electrolito, estaría dado según la ecuación [21], por:

$$\bar{\Phi} = 2 RT \ln m + \bar{\Phi}_0. \quad [35]$$

Es decir entonces que el término, $2RT\ln\gamma_{\pm}$, de la expresión [34], es la variación del potencial termodinámico producida por las fuerzas electrostáticas; esta variación referida a uno de los iones será:

$$\overline{\Phi}_e = RT\ln\gamma_i, \quad [36]$$

expresión en la cual, $\overline{\Phi}_e$, es la parte eléctrica del potencial termodinámico.

El problema del cálculo teórico de los coeficientes de actividad de electrolitos fuertes, se reduce a la determinación de, $\overline{\Phi}_e$. Veamos el camino seguido por Debye y Hückel para efectuar este cálculo.

Consideremos una solución que contenga, s , tipos de iones cuyas valencias designaremos con las letras: $z_1 \dots z_i \dots z_s$. Supongamos que de cada uno de estos tipos de iones existan por centímetro cúbico: $n_1 \dots n_i \dots n_s$. Si denominamos, ϵ , a la carga de un electrón, es evidente que la de un ión de valencia, z_i , será: $z_i\epsilon$. Si no existieran fuerzas electrostáticas entre los iones, la solución sería completamente homogénea, pues la agitación térmica se encargaría de restablecer esta homogeneidad en caso que una causa accidental la destruyera; pero existiendo fuerzas electrostáticas de atracción y de repulsión entre los iones, la solución no puede ser homogénea; para comprender esto, examinemos de cerca la acción de estas fuerzas. Alrededor de un ión de carga, $+z_i\epsilon$, se debe formar una « atmósfera iónica », en la que predominen iones de signo contrario al central, la carga total de esta atmósfera debe ser igual y de signo contrario a la del ión central. La densidad eléctrica alrededor del ión considerado será una función decreciente de la distancia al mismo, función que puede determinarse valiéndose del principio de Boltzmann y de la ecuación de Poisson.

La densidad de carga eléctrica sólo tiene un significado estadístico que vamos a precisar: supongamos conectado al ión central un vector de longitud, r (fig. 1), de manera tal que durante el movimiento del ión permanezca constante en dirección; en el extremo de este vector consideremos un elemento de volumen, dV , durante un cierto intervalo de tiempo. La carga

contenida en este elemento de volumen podrá ser positiva o negativa en diversos instantes, pues debido a la agitación térmica entrarán y saldrán de él, iones de distinto signo. Si tomamos el integral de la carga en el tiempo, dividido por el intervalo de tiempo considerado, obtendremos la carga media contenida en el elemento de volumen y por lo tanto la densidad de carga eléctrica en el entorno del extremo del vector r .

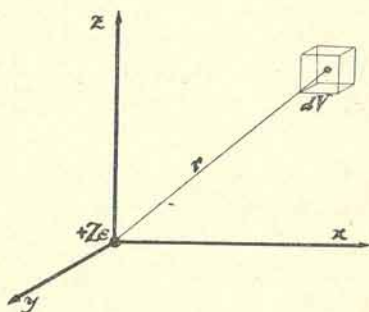


Fig. 1.

Para calcular la carga eléctrica contenida en el elemento de volumen, dV , recurriremos como dijimos antes, al principio de Boltzmann. Este principio establece que en una distribución estadística de energía entre un número de partículas (sean átomos, moléculas, iones etc.), el número, n , de ellas que poseen una energía, E , a la temperatura absoluta, T , está dado por la fórmula:

$$n = n_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad [37]$$

en la cual, n_0 , es el número de partículas para las cuales la energía potencial es nula, k es la llamada constante de Boltzmann igual al cociente de la constante R de los gases ideales por el número, N_L , de Avogadro y e es la base de los logaritmos neperianos.

Si llamamos, ψ , al potencial medio existente en el extremo del vector r , y decimos potencial medio, pues sólo lo podemos definir como hicimos con la densidad eléctrica en el mismo punto, es decir, tomando la media en el tiempo del potencial;

la energía potencial de un ión de carga, $z_i \varepsilon$, contenido en el elemento de volumen, dV , será igual a, $z_i \varepsilon \psi$; como el número de iones de valencia z_i contenidos por centímetro cúbico en caso de una distribución uniforme es, n_i , en el caso que estamos considerando el número de iones de valencia z_i existentes en un centímetro cúbico en el extremo del vector, r , será de acuerdo con la [37]:

$$n_i e^{-\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}} = n_i e^{-\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}}$$

Ahora bien; como un ión de estos posee una carga $z_i \varepsilon$, la carga contenida en un centímetro cúbico y debida a estos iones será igual a:

$$\rho_i = n_i z_i \varepsilon e^{-\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}} \quad [38]$$

La carga eléctrica total por centímetro cúbico, es decir la densidad eléctrica, se obtendrá haciendo la suma de las expresiones del tipo de la [38] para los, s , tipos de iones que existen en la solución, es decir que tendremos:

$$\rho = \varepsilon \sum_1^s n_i z_i e^{-\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}} \quad [39]$$

indicando con ρ la densidad de carga eléctrica.

Antes de continuar con el cálculo del potencial eléctrico, ψ , debemos recordar brevemente los fundamentos de la ecuación de Poisson cuyo conocimiento es imprescindible para alcanzar este objeto.

Es bien sabido que de acuerdo con la ley de Coulomb, una carga eléctrica, $+e$, produce a la distancia r , un campo eléctrico, \mathcal{E} , dado por la fórmula:

$$\mathcal{E} = -\frac{e}{D r^2}, \quad [40]$$

en la cual D es la constante dieléctrica del medio. Si consideramos una superficie cerrada que rodee a la carga e , (fig. 2),

se llama flujo de fuerza, F , a través de dicha superficie, al integral de la componente del campo eléctrico en la dirección de la normal exterior al elemento de superficie, \mathcal{E}_n , por el elemento de superficie, $d\sigma$, extendido a toda la superficie, es decir:

$$F = \int \mathcal{E}_n d\sigma. \quad [41]$$

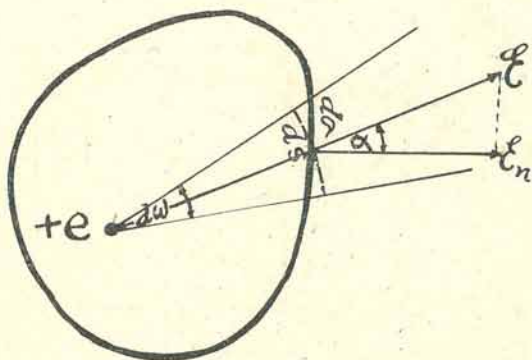


Fig. 2.

De la figura 2, resulta inmediatamente:

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E} \cos \alpha \quad [42]$$

y

$$ds = d\sigma \cos \alpha, \quad [43]$$

siendo, ds , la proyección de, $d\sigma$, sobre una esfera de radio r y centro en $+e$.

Substituyendo en [41], \mathcal{E}_n y $d\sigma$ por sus valores sacados de [42] y [43], se tiene:

$$F = \int \mathcal{E} ds. \quad [44]$$

Como el elemento de superficie, ds , de la esfera es igual a $r^2 \cdot d\omega$, siendo $d\omega$ el elemento de ángulo sólido, y teniendo en cuenta la relación [40] la expresión [44] toma la forma:

$$F = -\frac{e}{D} \int_0^{4\pi} d\omega = -\frac{4\pi e}{D}. \quad [45]$$

Este resultado se conoce con el nombre de teorema de Gauss.

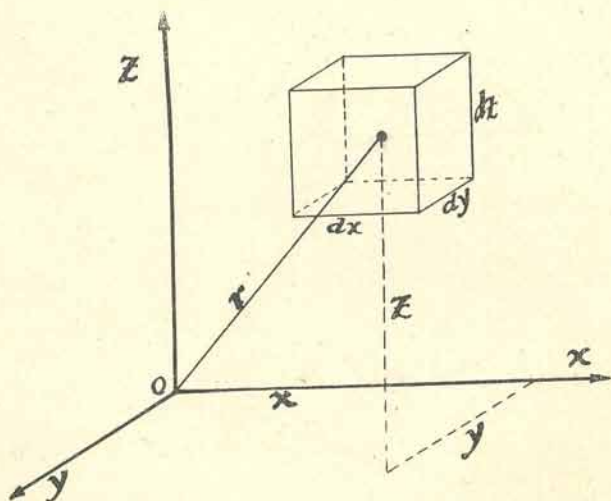


Fig. 3.

Vamos a calcular ahora el flujo de fuerza que atraviesa un elemento de volumen en el cual existe una carga eléctrica distribuida en forma continua. Sea un elemento de volumen paralelepípedo de dimensiones dx , dy , dz , (fig. 3), cuyo centro tiene por coordenadas x , y , z , y sean \mathcal{E}_x , \mathcal{E}_y , \mathcal{E}_z , las componentes del campo eléctrico en dicho punto. Los valores de x en las caras paralelas al plano yoz son:

$$x - \frac{dx}{2} \quad \text{y} \quad x + \frac{dx}{2} \quad \text{respectivamente.}$$

Las componentes del campo eléctrico perpendiculares a estas caras, suponiendo al campo función continua de las coordena-

das, desarrollando en serie, utilizando el teorema de Taylor y despreciando los términos de orden superior son:

$$\mathcal{E}_x - \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2} \quad \text{y} \quad \mathcal{E}_x + \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2}$$

El flujo que atraviesa a la primera en la dirección de ox , es:

$$\left(\mathcal{E}_x - \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2} \right) dy dz,$$

y a la segunda

$$\left(\mathcal{E}_x + \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2} \right) dy dz.$$

Luego el flujo que sale del elemento en la dirección ox , es:

$$\begin{aligned} \left(\mathcal{E}_x + \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2} \right) dy dz - \left(\mathcal{E}_x - \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2} \right) dy dz = \\ = \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial x} dx dy dz. \end{aligned}$$

De la misma manera se demuestra que el flujo en las direcciones oy y oz , vale:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial y} dx dy dz \quad \text{y} \quad \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial z} dx dy dz.$$

Recordando que el campo eléctrico es igual a la derivada del potencial eléctrico con signo menos, es decir:

$$\mathcal{E}_x = - \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad ; \quad \mathcal{E}_y = - \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad ; \quad \mathcal{E}_z = - \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

y además que: $dx dy dz = dV$. El flujo total que atraviesa el elemento de volumen considerado será igual a:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) dV,$$

y de acuerdo con el teorema de Gauss, ecuación [45], se tendrá:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4 \pi \rho}{D}, \quad [46]$$

en la cual, ρ , igual a $\frac{e}{dV}$, es la densidad de carga eléctrica.

La expresión [46] es la conocida ecuación de Poisson que buscábamos.

La distribución de la carga eléctrica alrededor del ión central debe poseer simetría esférica; conviene entonces expresar la ecuación [46] en coordenadas polares antes de aplicarla a nuestro caso.

De la figura 3, resulta:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad [47]$$

derivando r parcialmente con respecto a x , se tiene:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}$$

y como

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x},$$

con la anterior da:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r},$$

derivando esta expresión nuevamente con respecto a x resulta:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2},$$

de la misma manera se obtienen:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{y^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{y^2}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$$

y

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{z^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{z^2}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$$

Sumando estas tres últimas expresiones y teniendo en cuenta la [47], resulta:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2},$$

y la ecuación de Poisson en coordenadas polares toma la forma:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = - \frac{4 \pi}{D} \rho \right) \quad [48]$$

Volvamos ahora a nuestro problema, es decir, al cálculo del potencial eléctrico, ψ , en función de la distancia, r , al ión central. Si sustituimos en la ecuación de Poisson, ρ por su valor según la expresión [39] obtenemos una ecuación a derivadas parciales cuya solución nos resolvería el problema:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = - \frac{4 \pi \epsilon}{D} \sum_1^{\infty} n_i z_i e^{-\frac{z_i e \psi}{kT}}. \quad [49]$$

La integración de una ecuación diferencial a derivadas parciales del tipo de la anterior ofrece grandes dificultades; en cambio, se puede efectuar una simplificación que la transforme en una ecuación de solución conocida. En efecto, existiendo iones de carga positiva y negativa en la solución, en la suma del segundo miembro de la [49] se pueden agrupar términos que se diferencien en el signo de la carga, como ser:

$$\left(e^{-\frac{z_i e \psi}{kT}} - e^{+\frac{z_i e \psi}{kT}} \right);$$

es decir, que la [49] tomaría la forma:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = - \frac{4 \pi \epsilon}{D} \sum_1^{s/2} n_i z_i \left(e^{-\frac{z_i e \psi}{kT}} - e^{+\frac{z_i e \psi}{kT}} \right). \quad [50]$$

Si recordamos el desarrollo en serie de las funciones exponenciales (*), y siendo $\frac{z_i \varepsilon \psi}{kT}$ pequeño con respecto a la unidad, tomamos los dos primeros términos de dichos desarrollos; la suma del segundo miembro de la [50] toma la forma:

$$-\frac{\varepsilon}{kT} \sum_1^{s/2} 2 n_i z_i^2 \psi = -\frac{\varepsilon}{kT} \sum_1^s n_i z_i^2 \psi$$

y por lo tanto la ecuación [50]:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{4 \pi \varepsilon^2}{DkT} \sum_1^s n_i z_i^2 \psi, \quad [51]$$

que vale rigurosamente para electrolitos cuyos iones son de la misma valencia, por ejemplo SO_4Mg , ClK , etc.

Si designamos al coeficiente de ψ en el segundo miembro de la ecuación anterior con la letra, κ^2 , tendremos:

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi \varepsilon^2}{DkT} \sum_1^s n_i z_i^2. \quad [52]$$

La magnitud, κ , definida por la relación [52] desempeña un importante papel en la teoría de Debye-Hückel, su valor y su significado físico será discutido más adelante.

La ecuación [51] puede escribirse ahora:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \kappa^2 \psi. \quad [53]$$

Es fácil comprobar que una solución de esta ecuación es la función:

$$\psi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

(*)

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \dots$$

en la cual, A , es una constante. La comprobación se reduce a derivar la última expresión con respecto a r y substituir los valores obtenidos para la primera y segunda derivada de ψ en la [53], si se obtiene una identidad, la solución propuesta es buena. En la misma forma se puede comprobar que también:

$$\psi = A' \frac{e^{xr}}{r}$$

es una solución de la [53].

Luego la solución general será la suma de las dos últimas expresiones:

$$\psi = A \frac{e^{-xr}}{r} + A' \frac{e^{xr}}{r}$$

Para determinar el valor de las constantes A y A' , debemos tener presente los valores que debe tomar ψ a r infinito y r igual cero, es decir imponer condiciones límites. Para r infinito ψ debe ser igual a cero, por lo tanto la constante A' debe valer cero. Para valores de r tendientes a cero el potencial ψ debe tender al potencial propio del ión, $\frac{z_i \epsilon}{Dr}$, pues la acción de los otros iones se hace despreciable. Para que se cumpla esta condición es indispensable que: $A = \frac{z_i \epsilon}{D}$.

Luego la solución buscada de la ecuación [53], será:

$$\psi = \frac{z_i \epsilon}{Dr} e^{-xr} \quad [54]$$

Sumando y restando a la expresión anterior: $\frac{z_i \epsilon}{Dr}$ y factorando convenientemente, puede tomar la forma:

$$\psi = \frac{z_i \epsilon}{Dr} - \frac{z_i \epsilon}{Dr} (1 - e^{-xr}) \quad [55]$$

El primer término es evidentemente el potencial debido al ión central, y el segundo el debido a la atmósfera iónica. Este

último potencial que denominaremos en adelante, ψ_a , puede tomar una forma más sencilla, válida en primera aproximación, si desarrollamos en serie la exponencial y tomamos solamente los dos primeros términos del desarrollo:

$$\psi_a = -\frac{z_i \varepsilon \cdot \kappa}{D} \quad [56]$$

La expresión [56] nos permite ahora encontrar el significado físico de la magnitud κ . La acción de la atmósfera iónica según esta última fórmula es equivalente a la de un condensador esférico de carga $z_i \varepsilon$, idéntica a la del ión central y de radio $\frac{1}{\kappa}$. Por esta razón Debye y Hückel denominan a $\frac{1}{\kappa}$ radio de la atmósfera iónica. El valor numérico del radio de la atmósfera iónica se puede calcular a partir de la [52], pues en ella figuran constantes universales de valor conocido como son: ε , carga del electrón = $4,774 \times 10^{-10}$ u. e. e. constante de Boltzman = $1,372 \times 10^{-16}$ erg. grado⁻¹ y valores determinables experimentalmente como son la constante dieléctrica del disolvente y la temperatura absoluta.

En el caso de un electrolito mono-monovalente en solución acuosa a 0°C, el radio de la atmósfera iónica está dado por la fórmula:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{3,06 \times 10^{-8}}{\sqrt{c}} \text{ cm.}$$

expresión en la cual, c , es la concentración del electrolito expresada en moles y por litro. Para una solución 0,01 N, $\frac{1}{\kappa}$ es igual a $30,6 \times 10^{-8}$ cm.

Estamos ahora en condiciones de calcular el coeficiente de actividad de un ión; para realizarlo vamos a partir de un estado inicial caracterizado por la molaridad m del ión cuyo coeficiente se trata de determinar y vamos a llevarlo a dilución infinita por vía reversible e isoterma siguiendo dos caminos distintos: Si pasamos directamente del estado inicial al final,

la disminución del potencial termodinámico parcial molar, según la [34] será:

$$RT \ln m + RT \ln \gamma_i = \Delta \mu$$

Ahora bien; descargando los iones en forma reversible e isoterma a molaridad constante m , obtenemos un trabajo exterior producido por el potencial propio del ion, trabajo que designaremos A_0 y uno debido al potencial de la atmósfera iónica que designaremos A_a ; luego la disminución del potencial termodinámico en esta transformación será: $A_0 + A_a$.

Una vez descargado nuestro mol de iones lo podemos llevar a dilución infinita y como lo hemos transformado en un soluto perfecto, la disminución del potencial termodinámico en esta transformación estará dada según la [20] por:

$$\bar{\mu} = RT \ln m.$$

Una vez diluido el electrolito descargado, para llevarlo al estado final, debemos cargarlo nuevamente; el trabajo de carga se efectúa solamente contra el potencial del ion, pues a dilución infinita el efecto de la atmósfera iónica es nulo. Este trabajo de carga es igual y de signo contrario al de descarga contra el potencial propio del ion, es decir igual a $-A_0$, por lo tanto la disminución del potencial termodinámico total por este segundo camino será igual a:

$$\bar{\mu} = A_a + RT \ln m.$$

Como hemos partido del mismo estado inicial y hemos llegado al mismo estado final, la disminución del potencial termodinámico en ambas transformaciones debe ser la misma, de donde resulta:

$$A_a = RT \ln \gamma_i. \quad [57]$$

Como dijimos antes A_a es el trabajo de descarga de un mol de iones producido por el potencial de la atmósfera iónica. Este trabajo lo podemos calcular asimilando al ion central y su at-

mósfera a un condensador eléctrico de carga $z_i \varepsilon$ y potencial ψ_a , este trabajo según se sabe está dado por:

$$A_a = N_L \int_0^{\psi_a} z_i \varepsilon d\psi_a.$$

en la cual N_L es el número de Avogadro.

Diferenciando la [56] con respecto a $z_i \varepsilon$, y recordando que z es constante, la integral anterior toma la forma:

$$A_a = - N_L \frac{z}{D} \int_0^{z_i \varepsilon} (z_i \varepsilon) d(z_i \varepsilon).$$

de donde:

$$A_a = - \frac{N_L (z_i \varepsilon)^2}{2 D} z. \quad [58]$$

Igualando las [57] y [58] y recordando que $\frac{R}{N_L} = k$, se tiene finalmente:

$$\ln \gamma_i = - \frac{z_i^2 \varepsilon^2}{2 D k T} z. \quad [59]$$

Si substituimos en esta ecuación, z , por valor sacado de la [52], se obtiene:

$$\ln \gamma_i = - \frac{(z_i \varepsilon)^2}{2 D k T} \sqrt{\frac{4 \pi \varepsilon^2}{D k T} \sum_1^s n_i z_i^2}. \quad [60]$$

La fórmula que acabamos de obtener permite calcular el coeficiente de actividad de un ión aislado; para comprobarla sería necesario poseer medios de determinar experimentalmente esta magnitud y ya dijimos que las medidas sólo nos dan el coeficiente medio de actividad [expresión 29]. Es necesario entonces, a partir de la expresión [60], calcular este último coeficiente y confrontar los valores calculados con los medidos. Antes de hacerlo vamos a generalizar la definición de coe-

ficiente medio de actividad para el caso de una solución que contenga una mezcla de electrolitos fuertes.

Si, $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$, son los números de iones producidos por cada molécula de electrolito, el coeficiente medio de actividad de la mezcla estará dado por:

$$\gamma = \sqrt[\nu]{\gamma_1^{\nu_1} \dots \gamma_i^{\nu_i} \dots \gamma_s^{\nu_s}} \quad [61]$$

en la cual:

$$\nu = \sum_1^s \nu_i$$

y si tomamos el logaritmo de la [61], se tiene:

$$\ln \gamma = \frac{1}{\sum_1^s \nu_i} \ln \gamma_1^{\nu_1} \dots \gamma_i^{\nu_i} \dots \gamma_s^{\nu_s}. \quad [62]$$

Substituyendo en esta última expresión a

$$\ln \gamma_1^{\nu_1} \dots \gamma_i^{\nu_i} \dots \gamma_s^{\nu_s}$$

por sus valores de acuerdo con la [60], resulta:

$$\ln \gamma = - \frac{\sum_1^s \nu_i z_i^2}{\sum_1^s \nu_i} \cdot \frac{\epsilon^2}{2 D k T} \sqrt{\frac{4 \pi \epsilon^2}{D k T} \sum_1^s n_i z_i^2} \quad [63]$$

Indicando con c_i , la concentración en moles por litro de los electrolitos, si cada molécula produce ν_i iones el número de éstos por centímetro cúbico será:

$$n_i = \frac{N_L c_i \nu_i}{1000}$$

en la cual N_L es el número de Avogrado igual a $6,06 \times 10^{23}$.

Reemplazando este valor en la anterior y efectuando operaciones:

$$\ln \gamma = - \frac{\sum_1^s \nu_i z_i^2}{\sum_1^s \nu_i} \cdot \frac{\pi^{1/2} \varepsilon^3 N_L^{1/2}}{(DkT)^{3/2} \sqrt{1000}} \sqrt{\sum_1^s c_i \nu_i z_i^2} \quad [64]$$

Substituyendo ε , N_L y k por sus valores, se tiene:

$$\ln \gamma = - \frac{\sum_1^s \nu_i z_i^2}{\sum_1^s \nu_i} \cdot \frac{2.954 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\sum_1^s c_i \nu_i z_i^2} \quad [65]$$

Si queremos aplicar la expresión anterior al caso de una solución de un electrolito binario cuyos iones tengan la misma valencia z , como:

$$\frac{\sum_1^s \nu_i z_i^2}{\sum_1^s \nu_i} = \frac{2 z^2}{2} = z^2,$$

resulta:

$$\ln \gamma = - \frac{2.954 \times 10^6 \sqrt{2}}{(DT)^{3/2}} z^3 \sqrt{c} \quad [66]$$

pues en este caso:

$$\sum_1^s c_i \nu_i z_i^2 = 2 c z^2,$$

siendo c la concentración del electrolito.

En soluciones diluidas no se comete un gran error al substituir la concentración, c , por la molaridad, m ; si además tenemos en cuenta que, $c_i \nu_i$, representa la concentración de los

iones de tipo i , y que por lo tanto podemos reemplazar este producto por, m_i , la expresión [65] se puede escribir:

$$\ln \gamma = - \frac{\sum_1^s \nu_i z_i^2}{\sum_1^s \nu_i} \frac{2,954 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \cdot \sqrt{2\mu} \quad [67]$$

siendo, μ , la molaridad ional definida por la expresión [32].

La teoría de Debye y Hückel nos ha conducido a las ecuaciones [66] y [67]. La primera de estas expresiones constituye una explicación teórica de la ley empírica descubierta por Lewis y Linhart para los electrolitos mono-monovalentes (expresión [31]). La segunda nos demuestra que el coeficiente de actividad de un electrolito fuerte en una mezcla es una función de la raíz cuadrada de la *molaridad iónica*, resultado a que habían llegado en forma empírica también Lewis y Randall, mucho antes del desarrollo de la teoría. Las fórmulas finales han sido sometidas a la comprobación experimental, habiéndose efectuado con tal objeto medidas de coeficientes de actividad en electrolitos puros de valencias variables, y en mezclas, por el método eléctrico y mediante medidas de solubilidad. La experiencia ha demostrado que las leyes contenidas en la expresión [65] son sólo leyes límite, válidas para pequeñas concentraciones.

La teoría fué perfeccionada primeramente por el mismo Debye, considerando a los iones como esferas de diámetro finito cargadas eléctricamente y no como puntos carga en la forma que lo hemos hecho nosotros. Posteriormente Gronwall, La Mer y Sandved han conseguido hacerla aplicable a soluciones concentradas.

Rafael A. Labriola

SOBRE LA PRESENCIA DE RADICALES LIBRES EN LAS REACCIONES QUIMICAS

Las investigaciones de H. WIELAND y sus colaboradores.
Desarrollo y estado actual de la cuestión

Con gran satisfacción incluimos el presente trabajo del compañero Labriola, auspicioso primer aporte desde Alemania, donde se encuentra desde setiembre del año pasado, perfeccionando sus estudios en la rama orgánica de la química. Esperamos poder en breve ofrecer nuevas muestras de sus progresos.

INTRODUCCIÓN

Los progresos realizados en el terreno de los radicales, tienen una verdadera significación para las consideraciones teóricas de los procesos químicos y para la revelación del mecanismo de muchas reacciones.

El concepto de radical, tal como fué introducido por Berzelius (1) en la química orgánica, pareció al principio comprender lo que ahora encierra esta denominación: complejos no saturados de carácter atómico, como el cianogruppo y el cacodilo, los cuales se aceptaron antes del reconocimiento de su peso molecular, como las partes constituyentes aisladas de las ciano y cacodileombinaciones. El concepto de radical encerraba una posibilidad de existencia real.

Los adelantos teóricos y experimentales acabaron con esas representaciones y el concepto de radical fué más concretamente formulado. Se refirieron a él grupos como el metilo, benzoilo, carboxilo, etc., los cuales quedaban invariables en las transformaciones químicas. Si en las transformaciones es-

tos grupos tenían existencia libre o no, carecía de importancia para los empleos generales del concepto.

Al desenubrimiento y aislamiento del primer radical orgánico, el trifenilmetilo, hecho por Gomberg (²) en el año 1900, siguió una numerosa serie de los mismos, a saber: con carbono trivalente (ver la copiosa literatura de Gomberg, Schlenk y otros), con N bivalente (H. Wieland ³) y trivalente (H. Wieland ⁴), y con oxígeno monovalente (St. Goldschmidt ⁵).

Con H. Wieland (⁶), definimos hoy como radicales: complejos no saturados de carácter atómico y valencia anormal, sin potencial eléctrico (H. Meyer y Wieland ⁷).

Pueden los radicales presentarse en las siguientes condiciones:

I. — Radicales aislables como individuos químicos, con todas las propiedades de las moléculas libres y estables.

II. — Radicales no aislables, pero presentes como intermediarios en el curso de reacciones, los cuales se combinan entre sí o con otras partes constituyentes del medio, para estabilizarse enseguida.

III. — Radicales que existen solamente en nuestras representaciones. Los aceptamos provisionalmente para aclarar el mecanismo de muchas reacciones químicas.

La primera categoría queda excluida de los propósitos de esta nota. Pertenecen a ese grupo los ya mencionados radicales con carbono trivalente, etc.

La presencia intermediaria de los radicales fué supuesta por Williamson y después por Gerhardt (⁸). Posteriormente Nef (⁹) realizó numerosos ensayos sobre esta cuestión y aspiró con ellos a aclarar por el camino de los radicales el mecanismo de las reacciones químicas.

Este concepto, hoy en día, no vale en todos los casos y se pueden más bien dividir las reacciones químicas en dos grupos.

El primero comprende la adición a dobles y múltiples ligaduras, así como las dobles descomposiciones. Esta reacciones encuentran su aclaración en la teoría de Kekulé (¹⁰): « Cuando dos moléculas actúan recíprocamente, en primer lugar se

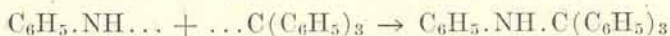
atraen mediante la afinidad y se acoplan unas a otras. La relación entre las afinidades de los átomos sencillos, ocasiona entonces, que los átomos de mayor coherencia, los cuales habían pertenecido antes a diferentes moléculas, se unan entre sí». «Por eso el grupo se descompone, dividiéndose en una dirección distinta a la que estaban unidos en la molécula».

antes	durante	después de la reacción
$\begin{array}{c c} a & b \\ \hline a_1 & b_1 \end{array}$	$a b$ $a_1 \quad b_1$	$\begin{array}{c c} a & b \\ \hline a_1 & b_1 \end{array}$

Kekulé excluye la existencia de radicales al estado libre y cree que su teoría permitirá aclarar las reacciones orgánicas.

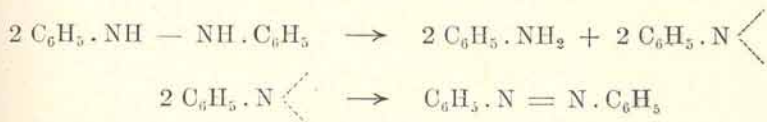
El segundo grupo abarca las transposiciones y disociaciones. Estas reacciones pueden ser aclaradas de dos modos: se acepta que con la ruptura de las moléculas se originan radicales libres, los cuales reaccionan unos con otros de diferente manera; o bien, que la formación de las nuevas moléculas tiene lugar dentro del campo de atracción molecular originario.

En la mayoría de los casos no es fácil presentar pruebas seguras sobre si la faz transitoria de radical ha sido atravesada o no. El mejor método para reconocer un radical libre cuya existencia fugaz no permita su aislamiento, consiste en fijar este radical por medio de otro estable, por ej. el trifenilmetilo, el nitrosilo, etc. Así pudieron Goldschmidt y Wurzschmitt⁽¹¹⁾ en la oxidación de la anilina por medio del peróxido de plomo, demostrar la presencia del radical con nitrógeno bivalente, conduciendo la reacción en presencia de trifenilmetilo. Obtuvieron con buen rendimiento la trifenilmetilanilina:

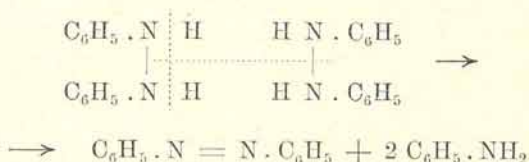


Si bien en muchos casos encontramos una adecuada formulación a través de los radicales, es necesario, no obstante, adoptar dicho criterio con reservas.

H. Wieland⁽¹²⁾, demostró que la transformación de las diarilnitrosaminas a paranitrosodiarilaminas no se realiza pasando por la faz de radical. Lo mismo puede decirse para la descomposición de los hidrazobenzoles. Según Curme⁽¹³⁾ deben formarse intermediariamente radicales de acuerdo a la ecuación:



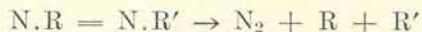
Sin embargo las experiencias de Wieland⁽¹⁴⁾ demuestran que el proceso se desarrolla en la siguiente forma:



y otras reacciones, tales como la pirolisis del benceno en difenilo, la síntesis de Wurtz, donde los hidrocarburos parecen proceder de la polimerización de los radicales respectivos, admiten sin embargo otros razonamientos para explicar su formación, al menos de tanto valor como aquéllos y que no serán excluidos mientras no se pruebe lo otro.

LAS INVESTIGACIONES DE H. WIELAND SOBRE LOS AZOCOMPUESTOS

Teniendo en cuenta esos puntos de vista, dió H. Wieland comienzo a un extenso grupo de reacciones, a saber: la descomposición de azo-combinaciones libres, las cuales desprenden nitrógeno elemental y los restos a él unidos deben quedar libres según la ecuación siguiente:

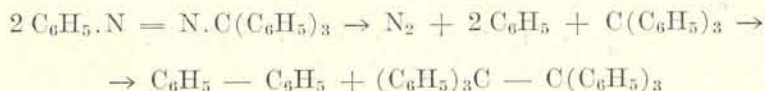


Según lo que se ha mencionado R es siempre trifenilmetilo y R' puede ser alquilo, arilo, o respectivamente un acilo aromático o alifático.

Por el hecho de desprenderse nitrógeno, con una completa solución de las moléculas ligadas a él no podemos aceptar *a priori* la formación primaria de los radicales libres R y R'. Otro concepto autoriza desde un principio a pensar que debido a su alto « potencial de unión » (15), el nitrógeno abandone la molécula sin afectarla en lo más mínimo. Los átomos o grupos de átomos, por un instante insolubles, quedan dentro del campo de atracción molecular, evitando la fuga como radicales y dando tiempo a las valencias libres a saturarse recíprocamente.

Veremos por lo que sigue, a través de la experiencia, que este modo de conducirse de los azocompuestos, es el menos probable y terminaremos por no aceptarlo.

Gomberg (16) investigó la descomposición del fenilazotrifetilmetano calentándolo hasta su punto de fusión con la esperanza de poder aislar el exafeniletano



H. Wieland inició los estudios en aquel sentido y repitió la experiencia de Gomberg observando el desdoblamiento de los azocuerpos disueltos en un disolvente apropiado. Con esto consigue bajar la temperatura de descomposición de 15 hasta 80 grados bajo el punto de fusión de la sustancia.

Gomberg solamente obtuvo hasta un 2 % de tetrafenilmetano y no cree que la reacción se realice pasando por la faz de radicales, pues no encuentra ni rastros de difenilo, producto que habría de formarse por la polimerización de los dos fenilos y concluye que por este camino no obtendrá tampoco el exafeniletano.

Sin embargo Wieland y Popper (17) en el desdoblamiento térmico de este azocuerpo, pudieron reconocer la presencia del trifenilmetilo, en el espectro de absorción, en la coloración rojo anaranjada de la solución y además aislarlo como peróxido del

trifenilmetano, haciendo pasar una corriente de oxígeno por la solución.

El radical fenilo, quizá también presente, no se dejó aislar bajo forma de su dímero, el difenilo. Por lo contrario, está perfectamente demostrado que el radical fenilo se transforma en benzol, tomando hidrógeno de otra parte del medio, aun no bien conocida.

El desdoblamiento térmico del *p*-clorofenil, *p*-nitrofenil, toлил, etc., azotrifenilmetano suministró al lado del peróxido de trifenilmetano, clorobenzol, nitrobenzol, toluol, etc.

Naturalmente, esto no es una prueba concluyente sobre la presencia del radical fenilo en la solución, y con ello queda siempre en pie la pregunta de que si en estas transformaciones ambos restos atraviesan la faz de radical.

Las experiencias llevadas a cabo con el azotrifenilmetano, revelan plenamente la presencia de los radicales en la solución, pero no es el ejemplo decisivo, porque pueden proceder de la disociación del exafeniletano. Por este procedimiento fueron reconocidos los radicales correspondientes a los colorantes del trifenilmetano.

Se realizaron también algunas experiencias con radicales alquílicos sustituidos, pero no arrojaron mayores luces sobre la cuestión. Se comportan como sustancias muy autooxidables, que, en los ensayos de aislamiento, desprenden nitrógeno.

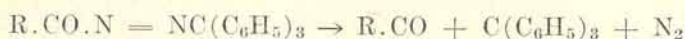
Siguiendo siempre el mismo procedimiento, estudia Wieland en sus III y V comunicaciones (¹⁸) la suerte que corren en el curso de semejantes reacciones los radicales acilos.

La sustitución del arilo por el acilo, en los azoderivados, produce una importante disminución de la estabilidad de la molécula. El nitrógeno se desprende más fácil que allí aún en las soluciones frías del acilazocuerpo. También las sustancias sólidas son limitadamente estables.

Esta labilidad depende seguramente en primera línea, de la pequeña fuerza con que se une el trifenilmetilo, pues cuando el azocuerpo está formado por los restos ácidos, constituye una sustancia de gran estabilidad. La siguiente serie de estabilidad permite apreciar la influencia del resto simple:

$(C_6H_5)_3C.N = N.C(C_6H_5)_3$. . .	existencia transitoria
Azotrifenilmetilo	
$(C_6H_5)_3C.N = N.CO.C_6H_5$. . .	muy inestable
Benzoilazotrifenilmetilo	
$(C_6H_5)_3C.N = N.C_6H_5$	descomponible a 70°-80°
Fenilazotrifenilmetilo	
$C_6H_5.CO.N = N.CO.C_6H_5$. . .	incompl. descomp. a 135°
Azodibenzol	
$C_6H_5.CO.N = N.C_6H_5$	estable a 135°
Benzoilazobenzol	
$C_6H_5.N = N.C_6H_5$	muy estable.
Azobenzol	

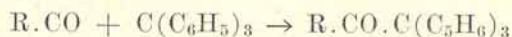
Exactamente como en la descomposición del arilazotrifenilmetano, se disocia aquí la molécula con desprendimiento de nitrógeno, bajo formación primaria de los radicales libres



La presencia del radical trifenilmetilo queda demostrada a través de su espectro de absorción y su aislamiento con oxígeno formando el peróxido de trifenilmetano.

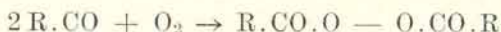
El radical ácido seguramente presente en la solución, salvo un caso excepcional al cual nos referiremos más adelante, no ha podido ser atrapado, y aportar así una prueba definitiva de su presencia. Sin embargo muchos factores corroboran su existencia. El color de las soluciones no es el rojo anaranjado del trifenilmetilo, es rojo carmín intenso, y en un caso, el del ácido oxálico, es verde. Al lado del espectro de absorción característico para el trifenilmetilo se halla otro, que debe atribuirse al acilradical.

La solución descompuesta del azocuerpo, frente a un gas inerte (anhidrido carbónico, nitrógeno) se decolora lentamente y se aísla de ella con buen rendimiento la pinacolina correspondiente



Se previó la posibilidad de obtener el radical ácido libre, separando de la solución el trifenilmetilo con una corriente de

oxígeno, pero la solución sufre una total decoloración, lo cual revela que el acilo se combina también al oxígeno tal vez formando un peróxido. Los reiterados ensayos para aislar dicho peróxido de acilo, según una reacción de este tipo:

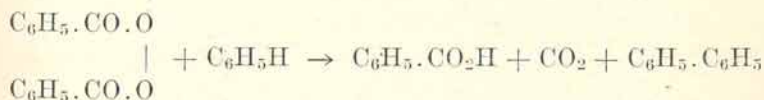


han sido infructuosos.

Ahora era importante conocer el camino seguido por este radical desde el momento en que desaparece como tal de la solución.

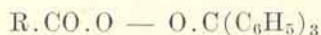
Bajo corriente de oxígeno se obtuvo en todos los casos, como productos principales: pinacolina y peróxido de trifenilmetano. El diacilo $\text{R.CO} - \text{CO.R}$ producto de polimerización nunca se encontró, y en cambio aparecen siempre en cantidades diferentes de acuerdo a pequeñas variantes de trabajo, el ácido correspondiente, anhídrido carbónico, y fenol. La descomposición térmica y en seco del benzoilazotrifenilmetano produce aldehida benzoica.

La presencia de dichas sustancias no encuentra hasta hoy una explicación clara en la formación de la ecuación. Se sabe por ej. que la descomposición térmica de soluciones de peróxido de benzoilo produce ácido benzoico y anhídrido carbónico:



pero se demostró que en las condiciones de la experiencia, el citado peróxido queda intacto.

Si no se quiere acudir a una hipótesis de un «estado naciente lábil» del peróxido, debe aceptarse que esta combinación no se formó y hoy ya parece más probable la formación de un peróxido del tipo:



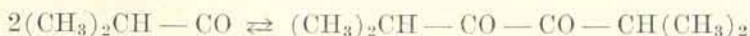
Los intentos para poner de manifiesto el acilo en soluciones de bromo, efectuados hasta ahora sobre el benzoilo, no tuvie-

ron mejor éxito. No se encontró ni el bromuro de trifenilmetano, ni el bromuro de benzoilo o su posible producto de transformación, *p*-bromobenzaldehído. Solamente se aisló pinacolina y un bromuro de ácido que tratado con álcali suministra un ácido bibásico aún no identificado.

Las cosas cambian cuando se añade bromo a la solución del azocuerpo. Entonces se produce, con tumultuoso desprendimiento de nitrógeno, bromuro de trifenilmetano y bromuro de benzoilo. Estos cuerpos parecen tener origen en un compuesto de adición del bromo con el azocuerpo, el cual sería inestable descomponiéndose en la forma citada.

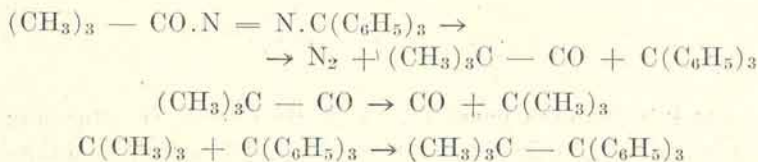
No presenta mayores variantes la sustitución del benzoilo por el acetilo; la azocombinación se muestra sensiblemente más estable. La solución de los radicales presenta el color rojo intenso; con oxígeno se decolora formándose pinacolina y peróxido de trifenilmetilo. En éste, como en los dos ejemplos siguientes se observan al espectroscopio las bandas de absorción del trifenilmetilo y en el verde, aprox. 585 μ las correspondientes al acilo.

En el isobutilradical se observa una disociación reversible. La solución se decolora en frío y vuelve por calentamiento a su color primitivo. Eso denotaría una dimerización a una molécula incolora o débilmente coloreada análogamente a la disociación del exafeniletano. El diisobutilo, compuesto muy estable no puede presentar ese fenómeno, según la reacción siguiente:

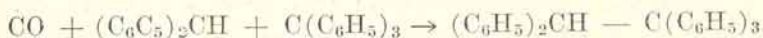
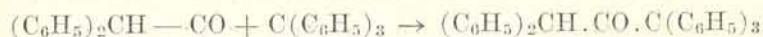
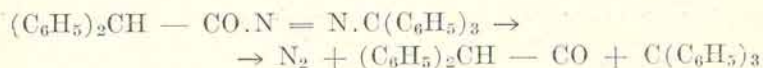


Parece más probable que el radical acilo entre en una combinación lábil, disociable, con el trifenilmetilo.

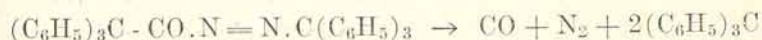
El isobutilradical y el trimetilacetilo no forman pinacolina. Esto es debido a la calidad del radical, que se descompone con desdoblamiento de óxido de carbono:



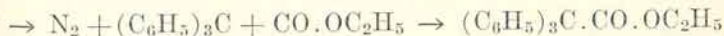
En la descomposición del difenilacetilazotrifenilmetano, se obtuvo óxido de carbono, pentafeniletano y además pinacolina. El radical libre se adiciona al trifenilmetilo, en una cantidad dependiente de su velocidad de descomposición; pero la reacción principal es la ya descripta para el trimetilacetilazotrifenilmetano:



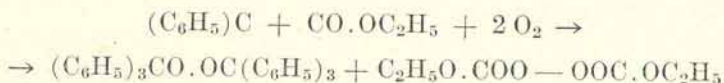
El trifenilacetilo sobrepaja en inestabilidad a todos los precedentes. Desprende totalmente su óxido de carbono en cantidad teórica. La velocidad de descomposición es tan grande que en corriente de oxígeno no forma anhídrido carbónico, como ocurrió en los otros casos:



En este orden de investigaciones han tenido un verdadero éxito los trabajos sobre el trifenilmetilazocarbonato de etilo. Después del desdoblamiento térmico de la solución del azocompuesto quedan los radicales, que comunican al medio un intenso color rojo carmín. Si se deja estar la solución poco a poco el color se debilita, separándose por destilación en alto vacío el trifenilacetato de etilo:



Pero si en cambio es atravesada por una corriente de oxígeno, el color desaparece rápidamente y una vez quitado el disolvente se aísla peróxido de trifenilmetilo y un cuerpo con intensa reacción de peroxidación, que fué identificado como el peróxido de carboetoxilo, sintetizado por otra camino:



Es éste el ejemplo que presenta la prueba indubitable del radical acilo y que se persiguió en las otras experiencias.

CONCLUSIONES Y SITUACIÓN ACTUAL DEL PROBLEMA

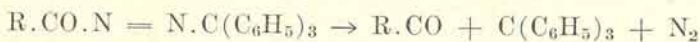
Los radicales arilos, como fenilo, clorofenilo, nitrosofenilo, presentes en la primera faz de la reacción, no son estables. Ellos, como los acilo no se saturan de a pares, es decir no tienen tendencia a la polimerización, sino que se transforman siguiendo una regla, característica para la descomposición intramolecular de los radicales, a saber: que una molécula de radical se hidrogena a costa de otra, mas no se puede asegurar si esta hidrogenación se hace de a pares de fenilos, porque tampoco está excluido que otra de las múltiples partes de la mezcla reaccionante, ceda su hidrógeno.

Los radicales acilos se presentan seguramente en la solución descompuesta del azocuerpo. Una prueba concluyente se ha logrado hasta ahora, y es el aislamiento del radical carboetoxilo. Todos los ensayos realizados en más de veinte restos ácidos para atrapar el correspondiente radical, no dieron resultado satisfactorio.

Dicen a favor de la existencia de los mismos la intensa coloración rojo carmín de la solución (con ácido oxálico verde), las bandas de absorción en el espectroscopio, y la pinacolina, producto de saturación de los dos radicales.

Bajo corriente de oxígeno nunca se aisló el peróxido ni el diacilo. Los otros productos de transformación que aquí se observan, aún no encuentran una explicación clara en la ecuación química.

Sin embargo podemos formular la descomposición de los azocuerpos de la siguiente manera:



es decir a través de la presencia intermediaria de radicales libres.

BIBLIOGRAFIA

- A. = « Annalen der Chemie »; B. = « Berichte Deut. Chem. Gesell. ».
- (1) A. 6 (1833) 173.
 - (2) B. 33 (1900) 3150.
 - (3) A. 381 (1911) 200; 392 (1912) 156; 401 (1913) 233, etc.
 - (4) B. 47 (1914) 2113; B. 53 (1920) 210.
 - (5) B. 55 (1922) 3194, 3197.
 - (6) B. 48 (1915) 1098.
 - (7) B. 44 (1911) 2557.
 - (8) A. 77 (1851) 45.
 - (9) A. 270 (1892) 268; 280 (1894) 291; 287 (1895) 265; 298 (1897) 202; 308 (1899) 261; 309 (1899) 126; 310 (1899) 316; 318 (1901) 137.
 - (10) A. 106 (1858) 129, 140.
 - (11) B. 55 (1922) 3216.
 - (12) B. 48 (1915) 1098.
 - (13) Ann. 36, II (1913) 1143.
 - (14) B. 45 (1912) 492.
 - (15) B. 55 (1922) 1816.
 - (16) B. 30 (1897) 2043; B. 35 (1903) 1088.
 - (17) B. 55 (1922) 1816.
 - (18) A. 446 (1920) 31 y A. 452 (1927) 1.

Laborat. der Bayr. Akademie der Wissensch. - Munch.

MARZO DE 1933.

Dr. Carlos A. Abeledo

INTRODUCCION AL ANALISIS ELECTROMETRICO

Este artículo es un resumen de las clases dictadas por el autor en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales en setiembre-octubre de 1932, basadas en el curso dictado por el Prof. I. M. Kolthoff en la Universidad de Minnesota, durante el año escolar 1930-1931.

1. — El potencial de los electrodos metálicos.

Si un metal se sumerge en una solución de su sal se producirá una diferencia de potencial eléctrico entre el metal y la solución. Este potencial depende de la concentración (actividad) de los iones metálicos en solución y de la naturaleza específica del metal; puede ser negativo, positivo, o nulo, es decir que el metal puede estar a un potencial más alto, más bajo o igual que el de la solución.

Helmholtz en 1879 estableció en forma general que cuando dos substancias diferentes se ponen en contacto siempre se produce entre ellas una diferencia de potencial a causa del pasaje de una hacia la otra.

En el caso de metales y sus soluciones salinas se puede tener que:

a) Átomos de metal pasen a la solución en forma de iones positivos (la solución se hace positiva; el electrodo, negativo).

b) Iones de la solución se descarguen sobre el metal, haciéndose éste positivo y quedando negativa la solución.

Nernst (1889) llamó «tensión de disolución electrolítica» a la fuerza que hace que el metal tienda a pasar a la solución

convirtiéndose en ion. Esta fuerza es constante, pero diferente para cada elemento.

Supongamos una barra de cinc en contacto con una solución de sulfato de cinc y sean P la tensión de disolución electrofítica y p , la presión osmótica de la solución. El signo de la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución dependerá de la relación entre las magnitudes de estos factores.

	signo del electrodo
$P > p$	negativo
$P < p$	positivo
$P = p$	cero

Es decir que el potencial tendrá valor diferente según la concentración (actividad) inicial, en la solución, del ion producido por el electrodo. En el caso del cinc, por ejemplo, el valor de P es muy grande, comportándose el cinc casi siempre como electrodo negativo.

La relación cuantitativa entre estos dos factores y la diferencia de potencial E , del electrodo y solución ha sido formulada por Nernst. Sea un electrodo de tal magnitud que un ion gramo, de valencia n , pueda pasar del electrodo a la solución. La cantidad de electricidad transportada será nF faradays¹.

Por causa del pasaje de estos iones a la solución, la presión osmótica de ésta aumentará en dp . La diferencia de potencial entre electrodo y solución variará dE .

Siendo el proceso reversible e isoterma, podremos igualar el trabajo eléctrico gastado, $nF dE$, al trabajo ganado por el sistema, producido por el aumento de la presión osmótica, $V dp$. Tendremos así:

$$nF dE = - p dv$$

y como $pv = RT$ y $T = \text{const.}$, derivando tendremos:

$$p dv + v dp = 0$$

de donde

$$- p dv = v dp$$

(1) Recordamos que un faraday es el número de coulombios que transporta el equivalente gramo de un ion.

luego, podremos escribir la siguiente relación:

$$nF dE = v dp;$$

de acuerdo a la ley de los gases, aplicable a las soluciones diluídas

$$v = \frac{RT}{p}$$

por lo tanto

$$dE = \frac{RT}{nF} \frac{dp}{p}$$

que por integración da:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln p + C \quad \text{Ecuación de Nernst [1]}$$

C es una constante de integración independiente de p , cuyo valor está vinculado a la presión de disolución, P , puesto que si la presión osmótica del ion es igual a esta última, la diferencia de potencial E , se anula; por lo tanto la [1] da:

$$\frac{RT}{nF} \ln P + C = 0$$

de donde

$$C = - \frac{RT}{nF} \ln P$$

y la [1] toma la forma:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{P} \quad [2]$$

siendo P una medida de la tensión de disolución electrolítica.

En soluciones diluídas, p (presión osmótica), es proporcional a la concentración (actividad) de los iones ($p = k \cdot c_{\text{ion}}$).

Podemos escribir entonces la [1]:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{ion}} + C' \quad [3]$$

$$C' = \frac{RT}{nF} \ln k + C$$

Introduciendo los valores conocidos de las constantes, expresados en unidades eléctricas ($R = 8,315$ joules internacionales o volt-culombios; $F = 96.500$ culombios), y pasando a logaritmos decimales, tenemos:

$$\frac{R}{F} \ln n = \frac{8,315}{96.500} 2,3026 \log_{10} = 0,0001984 \log_{10}$$

de donde

$$E = 0,0001984 \frac{T}{n} \log c_{\text{ion}} + C', \quad [4]$$

y a la temperatura de 25°C ($T = 298^{\circ}$)

$$E = \frac{0,0591}{n} \log c_{\text{ion}} + C' \quad (\text{a } 25^{\circ}) \quad [5]$$

Se ve que para un electrodo de metal monovalente ($n = 1$) el potencial aumenta o disminuye 59,1 milivoltios para una variación de 10 veces en la concentración (actividad) iónica. Cuando la concentración (actividad) es igual a 1:

$$E = C'. \quad [6]$$

Parecería simple medir directamente la diferencia de potencial entre un electrodo y la solución; sin embargo, es muy difícil hacerlo con alguna exactitud. Se zanja esta dificultad midiendo las diferencias de potencial con respecto a otro electrodo que tenga potencial constante; se mide entonces la fuerza electromotriz de una pila construída con estas dos semipilas. La fuerza electromotriz así medida variará exactamente de acuerdo con la ecuación [5].

Por acuerdo internacional se refieren todas las medidas al electrodo normal de hidrógeno, cuyo potencial ha sido fijado arbitrariamente en cero. De acuerdo con la definición de Clark: «El potencial de un electrodo de hidrógeno bajo una presión de hidrógeno de una atmósfera en una solución en que los iones hidrógeno tengan la actividad unidad debe considerarse como cero a cualquier temperatura».

Acabamos de ver [6] que cuando la concentración iónica es igual a 1, el valor de la diferencia de potencial medida, E , está dado por la constante C' . Cuando se refieren estas mediciones al electrodo normal de hidrógeno, se representa la diferencia de potencial por el símbolo E_H . En el caso particular en que la concentración iónica de la solución es igual a 1 la diferencia de potencial del electrodo en cuestión con respecto al electrodo normal de hidrógeno se denomina *potencial normal del electrodo*.

$$E_H = C'' = \varepsilon_0 \quad [7]$$

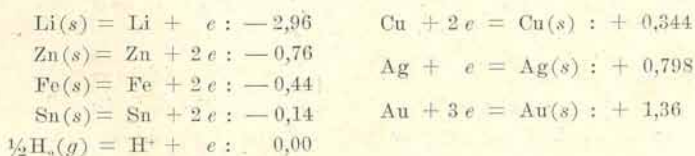
ε_0 representa, entonces, la f. e. m. (frente al electrodo normal de hidrógeno) de un metal en una solución cuya concentración (actividad) iónica es igual a 1.

La [5] toma entonces la forma:

$$E_H = \varepsilon_0 + \frac{0,0591}{n} \log c_{ion} (a_{ion}) \quad [8]$$

siendo n la valencia del ion metálico.

Los valores reales de los potenciales normales de los metales son un tanto inciertos debido al limitado conocimiento que se tiene de las actividades iónicas en solución. Damos a continuación los valores aceptados para algunos electrodos:



El signo se refiere al del electrodo.

ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

Antes de seguir adelante debemos aclarar la inclusión del término actividad en los párrafos anteriores. De acuerdo con las teorías modernas sobre electrolitos fuertes se considera a éstos como completamente disociados en sus soluciones

acuosas diluídas. La concentración iónica de una solución de un electrolito fuerte es igual, pues, a la concentración analítica. En una solución 0,1 M de ClNa ,

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = 0,1 \text{ M.}$$

En el caso de una solución 0,1 M de Cl_2Zn tendremos:

$$[\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ M y } [\text{Zn}^{++}] = 0,1 \text{ M.}$$

En la discusión exacta de los equilibrios químicos debe tenerse muy en cuenta que las condiciones de equilibrio no están determinadas por las concentraciones sino por las « actividades ». No podemos entrar a profundizar aquí estos conceptos, cuyo tratamiento termodinámico puede encontrarse en otra parte ¹.

Basta para nuestro objeto tener presente que en soluciones infinitamente diluídas, la « actividad » se confunde con la concentración, puesto que el llamado coeficiente de actividad γ , en este caso vale uno. En soluciones finitas esto no acontece porque los iones — a causa de sus cargas eléctricas — ejercen fuerzas de atracción y repulsión que ya no son despreciables. Por tal motivo, el coeficiente de actividad decrece con el aumento de la concentración iónica total ².

(1) J. OROZCO DÍAZ, *Chemia*, T. 8 (1932), p. 5. LEWIS-RANDALL, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, Mc Graw-Hill, 1923.

(2) Véase en esta revista, J. OROZCO DÍAZ, *Teoría de los Electrolitos*, página 56. Si en la fórmula [60] se reemplaza a las constantes universales, N, k , por sus valores, a la constante dieléctrica, D , por 78,8 y a la temperatura, T , por 298, se tiene, pasando a logaritmos vulgares, que el coeficiente de actividad del ion de clase i está dado por $\log \gamma_i = -0,504 z_i^2 \sqrt{\mu}$, en soluciones acuosas a 25°C.

En esta expresión z_i es la valencia del ion y μ la molaridad o concentración iónica (*ionic strength*). Esta última expresión fué introducida por Lewis y su valor depende de la concentración y de la valencia de los iones (véase OROZCO DÍAZ, *loc. cit.*, pág. 65).

Para un electrolito binario el coeficiente medio de actividad en solución acuosa a 25°C está dado por la ecuación $\log \gamma = -0,504 z_1 z_2 \sqrt{\mu}$, en la cual z_1 y z_2 son las valencias de los dos iones. Si el electrolito es monovalente, la ecuación

En lo que sigue hablaremos siempre de concentraciones, pero sobreentenderemos que nos referimos a las actividades. En una discusión más exacta de la teoría de los potenciales debemos substituir los valores de las concentraciones por los correspondientes valores de las actividades.

POTENCIALES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

La formación de iones metálicos a partir de un metal se produce por la emisión de electrones. Inversamente, cuando se produce el depósito electrolítico de un metal, los iones metálicos se combinan con electrones



Este es un proceso de oxidación-reducción. En efecto, de acuerdo con el concepto moderno de oxidación-reducción, una substancia que elimina electrones se oxida, y una substancia que adiciona electrones se reduce.

Este caso particular de oxidación-reducción puede escribirse de un modo más general:

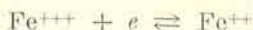
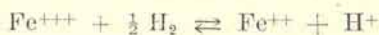


Oxidante y reductor forman siempre un par conjugado, por lo menos cuando se trata de un proceso reversible. En verdad, en las reacciones de oxidación-reducción tenemos siempre un par de sistemas conjugados de Ox y Red; y los electrones que provee el reductor de un sistema son tomados por el oxidante del otro sistema.

En el concepto clásico se definía la oxidación por adición de oxígeno o eliminación de hidrógeno, y la reducción por eliminación de oxígeno o adición de hidrógeno. La transfe-

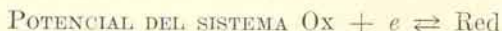
toma la forma más sencilla, $\log \gamma = -0.504 \sqrt{c}$, como puede verificarse fácilmente partiendo de las ecuaciones [65] y [32] del artículo citado. Estas fórmulas valen para soluciones diluidas. Para soluciones concentradas la teoría ha sido desarrollada principalmente por Hückel.

rencia de electrones puede ser expresada también en términos de hidrógeno y oxígeno desde que en toda solución hay iones hidrógeno.



El tratamiento clásico tiene la ventaja de permitir una derivación simple de la fórmula del potencial de oxidación-reducción. Sin embargo, con la disminución del poder reductor del sistema, o el aumento del poder oxidante, la reacción entre la forma reducida y los iones hidrógeno es tan pequeña que la « presión de hidrógeno » del sistema es extremadamente baja. La presión calculada, en sistemas fuertemente oxidantes, es tan baja que pierde todo significado físico. Si bien puede tener alguna ventaja en la derivación simple de la expresión del potencial de oxidación-reducción considerar la participación de los iones hidrógeno, seguiremos aquí la derivación basada en el concepto de la concentración electrónica del sistema, que ofrece más conveniencias.

Si se coloca un trozo de metal noble, platino u oro, en una solución de un oxidante en presencia de su forma reducida, asumirá un potencial estable que dependerá de las características del sistema y de la relación entre la forma oxidante y la reductora. Este potencial recibe el nombre de potencial de oxidación-reducción.



Sea el sistema



Tratándose de un sistema reversible podemos escribir:

$$\frac{[\text{Ox}] [e]}{[\text{Red}]} = K_{\text{Ox/Red}}$$

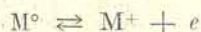
de donde

$$[e] = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} K_{\text{Ox/Red}} \quad [10]$$

[e] es una medida de la presión electrónica, y vemos que para

un sistema dado depende de la relación entre las concentraciones de oxidante y reductor.

Deduzcamos en primer término la expresión del potencial de un electrodo metálico, que no es sino un caso particular de oxidación-reducción. En el caso simple de equilibrio entre un metal monovalente y sus iones tenemos:



de donde

$$\frac{[M^{+}][e]}{[M^{\circ}]} = K \quad [11]$$

$$[e] = \frac{[M^{\circ}]}{[M^{+}]} K = \frac{K'}{[M^{+}]} \quad [12]$$

desde que $[M^{\circ}]$ es constante.

Según lo visto anteriormente, el potencial de un electrodo metálico monovalente está dado por:

$$-E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{[M^{+}]} \quad \text{por [11]}$$

o bien de [12]

$$-E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P}{K} [e] \right) = \frac{RT}{F} \ln (K'' \cdot [e]) \quad \text{(haciendo } P/K' = K'')$$

de donde a 25°

$$-E = 0,0591 \log K'' [e]$$

o

$$E = 0,0591 \log \frac{1}{K'' [e]} \quad [13]$$

Esta ecuación nos da la relación general entre el potencial de un electrodo y la actividad electrónica del sistema $[e]$. Puede ser aplicada a todos los sistemas reversibles de oxidación-reducción.

Considerando las ecuaciones [10] y [13] se ve que el potencial de oxidación-reducción E , del sistema $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$ está dado por la ecuación:

$$E = 0,0591 \log \frac{1}{K [e]} = 0,0591 \log \frac{[\text{Ox}]}{K \cdot K_{\text{Ox/Red}} \cdot [\text{Red}]}$$

$$= 0,0591 \log \frac{1}{K \cdot K_{\text{Ox/Red}}} + 0,0591 \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

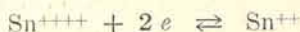
y finalmente:

$$E_H = \varepsilon_0 + 0,0591 \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad [14]$$

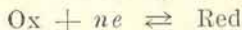
en la cual ε_0 representa el valor del potencial normal del sistema, que queda definido como el potencial con respecto al electrodo normal de hidrógeno cuando $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1$. Se ve cómo el potencial redox¹ del sistema depende en forma simple de la relación [Ox] a [Red].

POTENCIAL DEL SISTEMA $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$

Cuando se trata de la transferencia de más de un electrón, como en el caso



o bien, según la expresión general



siendo el sistema reversible podemos aplicar la ley de acción de las masas y escribir:

$$\frac{[\text{Ox}] \cdot [e]^n}{[\text{Red}]} = K$$

(1) Siguiendo la proposición de Michaelis simplificaremos la expresión potencial de oxidación-reducción escribiendo potencial redox.

de donde obtenemos el valor de $[e]$

$$[e] = \sqrt[n]{\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} K}$$

que substituído en [13] nos da:

$$-E = 0,0591 \log K''' \sqrt[n]{\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}}$$

de donde

$$-E = 0,0591 \log K''' + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

y finalmente, con respecto al electrodo de hidrógeno:

$$E_H = \varepsilon_0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{a } 25^\circ) \quad [15]$$

Que es la fórmula general que expresa el potencial de oxidación-reducción del sistema $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$. El término ε_0 denota aquí también el potencial normal del sistema expresado con respecto al electrodo de hidrógeno normal. Cuando $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$, $E = \varepsilon_0$; tengamos presente que hemos escrito siempre concentraciones en lugar de actividades. De acuerdo a la ecuación general, el potencial redox del sistema depende de la relación $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ y es independiente de las concentraciones. Esto es sólo parcialmente cierto. En los cálculos exactos deberá tenerse en cuenta la variación en el coeficiente de actividad. En sistemas en que Ox y Red tienen valencia alta esta variación con la dilución es considerable.

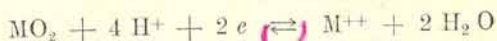
Aproximadamente, sin embargo, se puede decir, que la *intensidad* de la acción oxidante o reductora es independiente de la relación entre $[\text{Ox}]$ y $[\text{Red}]$. Por otra parte la *capacidad* para ejercer una acción oxidante o reductora está determinada por la concentración total de ambas formas.

$$\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1$$

SISTEMAS REDOX EN QUE INTERVIENE $[H^+]$

En algunos sistemas de oxidación-reducción los iones hidrógeno toman parte en la reacción; en tales casos el potencial dependerá también de la concentración en iones hidrógeno de la solución.

Por ejemplo, sea el caso de la reducción de un óxido metálico superior



siendo M, plomo, manganeso, etc. Si bien estas reacciones no son reversibles, a los efectos de nuestros cálculos las consideraremos como tales. En este caso, podremos aplicar la ley de acción de masa y tendremos:

$$\frac{[MO_2] [H^+]^4 [e]^2}{[M^{++}]} = K$$

de donde

$$[e] = \sqrt{\frac{[M^{++}]}{[MO_2] \cdot [H^+]^4} K}$$

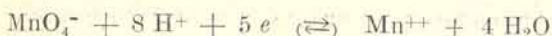
y substituyendo en [13]

$$E_H = \varepsilon_0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[MO_2] [H^+]^4}{[M^{++}]}$$

Notemos aquí que podemos considerar constante a $[MO_2]$ debido a la escasa solubilidad de los óxidos superiores. Asimismo, que la concentración de M^{++} , no tiene en realidad la significación que la ecuación le atribuye por no tratarse de sistemas estrictamente reversibles. Por otra parte, se nota la influencia grande de la concentración de los hidrogeniones.

Incidentalmente, conviene hacer notar que el número de electrones que toman parte en la reacción nos indica inmediatamente el peso equivalente del óxido metálico. En este caso, por ejemplo, sería la mitad del peso molecular.

También en la reducción de la mayoría de los aniones oxidantes, los iones hidrógeno participan en la reacción. Así, por ejemplo en el caso del ion permangánico:



considerando la reacción como reversible:

$$\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [e^-]^5}{[\text{M}^{++}]} = K'$$

de donde

$$E_H = \varepsilon_0 + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]}$$

Insistimos una vez más en que se ha considerado esta reacción como reversible cuando en realidad no lo es. Estados de reducción intermedios hacen que $[\text{Mn}^{++}]$ por ejemplo, no tenga la influencia que la ecuación le asigna. Es cierta en cambio para $[\text{MnO}_4^-]$ y para $[\text{H}^+]$. El poder oxidante aumenta con el aumento de la acidez de la solución.

PILAS DE CONCENTRACIÓN

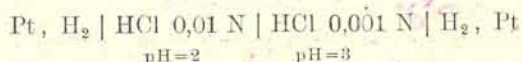
Supongamos tener una pila formada por dos electrodos de hidrógeno sumergidos en soluciones de concentración diferente de hidrogeniones y puestas en comunicación por un puente electrolítico. Sea $[\text{H}^+]_1$ la concentración (actividad) de una de ellas y $[\text{H}^+]_2$ la concentración (actividad) de la otra. La fuerza electromotriz de esta pila — sin entrar a considerar los potenciales de difusión — dependerá exclusivamente de la relación entre las concentraciones (actividades) del ion hidrógeno en ambas soluciones. Por tal razón estas pilas se llaman *pilas de concentración*.

En efecto

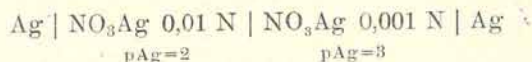
$$\begin{aligned}
 E_1 &= \epsilon_0 + 0,0591 \log [H^+]_1 \\
 E_2 &= \epsilon_0 + 0,0591 \log [H^+]_2 \\
 \text{F. E. M.} &= E_1 - E_2 = 0,0591 \log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = 0,0591 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Como se deduce de esta expresión, la f. e. m. de esta pila de concentración a 25°, varía 59,1 mv. por cada unidad pH de diferencia.

Si en lugar de esta pila consideramos otra formada por dos electrodos de plata, las relaciones serían enteramente análogas. Así, por ejemplo, la fuerza electromotriz de una pila



sería igual a la de la pila



En el caso de electrodos polivalentes tendríamos la siguiente expresión general:

$$\text{F. E. M.} = \frac{0,0591}{n} \log \frac{[M^{n+}]_1}{[M^{n+}]_2}
 \tag{17}$$

También pueden obtenerse pilas de concentración formadas por dos sistemas iguales de oxidación-reducción. Es fácil deducir su fuerza electromotriz aplicando la ecuación general anteriormente deducida

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \epsilon_0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ox}]_1}{[\text{Red}]_1} \\
 E_2 &= \epsilon_0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ox}]_2}{[\text{Red}]_2} \\
 \text{F. E. M.} &= E_1 - E_2 = \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Ox}]_1 [\text{Red}]_2}{[\text{Red}]_1 [\text{Ox}]_2}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

ELECTRODO DE HIDRÓGENO

Como ya hemos visto, los electrodos metálicos constituyen un caso particular de los electrodos de oxidación-reducción, siendo en este caso constante la concentración de la forma reducida debido a la insolubilidad del metal. Si, por el contrario, la concentración fuera variable aplicaríamos una ecuación semejante a la [16]. Tal es el caso del electrodo de hidrógeno. Un metal noble, cubierto de una capa de oro, platino, iridio, y tratado por hidrógeno gaseoso se comporta como un electrodo de hidrógeno metálico. La presión del hidrógeno, al efectuar la concentración de la forma reducida, tendrá influencia sobre el potencial del electrodo.

Admitiendo la disociación del hidrógeno molecular consideraremos, a los efectos del equilibrio con los iones hidrógeno, la concentración del hidrógeno atómico. Tenemos entonces un sistema redox cuyo potencial quedará dado por la expresión:

$$E = \varepsilon_0 + 0,0591 \log \frac{[H^+]}{[H]}$$

y expresando la concentración del hidrógeno atómico en función de la presión del hidrógeno molecular:

$$E = \varepsilon_0 + 0,0591 \log \frac{[H^+]}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

o bien:

$$E_H = \varepsilon_0' + 0,0591 \log [H^+] - \frac{0,0591}{2} \log P_{H_2} \quad [19]$$

que es la ecuación general del electrodo de hidrógeno.

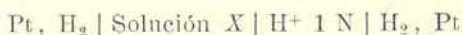
Como a los efectos de las valoraciones potenciométricas no interesa la medición exacta de las concentraciones de iones hidrógeno, no vamos a entrar a considerar aquí la influencia de la presión atmosférica; como hemos visto al definir el electrodo normal de hidrógeno, y se deduce de la expresión [17], de-

berá ser tenida en cuenta siempre que se trate de una medición de pH con el electrodo de hidrógeno.

Por razones semejantes tampoco entraremos a considerar la influencia de los potenciales de difusión.

EMPLEO DE LOS ELECTRODOS DE REFERENCIA

De acuerdo a lo que acabamos de ver [16], el potencial de la pila



estará dado por

$$E = 0,0591 \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad [20]$$

siendo $[\text{H}^+]$ la actividad de los iones hidrógeno en la solución desconocida. De [18] obtenemos:

$$\log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \text{pH} = \frac{E}{0,0591} \quad [21]$$

El empleo del electrodo normal de hidrógeno resulta impracticable. Es demasiado ácido, y el potencial de difusión adquiere un valor apreciable. Por estas razones para determinar la concentración de una solución desconocida no se emplea el electrodo normal de hidrógeno como electrodo de comparación o referencia, a pesar de que a él se refieren todos los valores de los potenciales normales. En su lugar se emplea corrientemente una media pila — o semipila — constituida por un electrodo de calomel. Este electrodo — sobre cuya descripción volveremos — desarrolla un potencial fijo y a él se refieren en general todas las mediciones.

El electrodo de calomel es positivo con respecto al electrodo normal de hidrógeno. En la figura 1, AB representaría el potencial del electrodo de calomel y CD el del electrodo normal de

hidrógeno. π_0 sería entonces la f. e. m. desarrollada por una pila constituida por estos dos electrodos. Si tuviéramos que medir la concentración de hidrogeniones de una solución X , formaríamos la pila con el electrodo de calomel AB , y un elec-

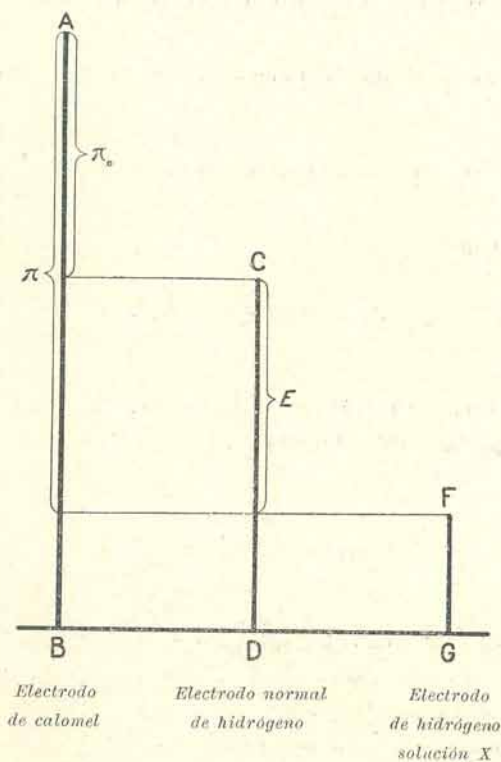


Fig. 1.

trodo de hidrógeno sumergido en la solución X (potencial FG). Ambos electrodos se pondrían en comunicación electro-lítica por medio de un puente de cloruro de potasio. La dife-rencia de potencial medido sería π . Como la medida que nos interesa es E , deduciremos fácilmente su valor conociendo el valor de π_0 . En efecto $E = \pi - \pi_0$ y podemos escribir la [19]

$$\log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \text{pH} = \frac{\pi - \pi_0}{0,0591} \quad (\text{a } 25^\circ) \quad [22]$$

El valor de π_0 ha sido determinado para diversos electrodos *standard* a diferentes temperaturas. Se lo obtiene, por ejemplo, tomando una solución de pH conocido (paH) y midiendo π .



Centro Estudiantes del Doctorado en Química

COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1932-33

Presidente: JORGE R. MENDIVE
Vice-Presidente: CARLOS PRELAT
Secretario: PEDRO DOMINGO
Pro-Secretario: MIGUEL M. ONETO
Tesorero: TITO H. GUERRERO
Pro-Tesorero: JOSÉ M. DOMÍNGUEZ

DELEGADOS

TITULARES	SUPLENTES
5º año: AGUSTÍN VENZANO	JOSÉ MILAZZO
4º » HÉCTOR CANALE	HÉCTOR A. CATTÁNEO
3º » ERNESTO TURK	PEDRO CATTÁNEO
2º » MIGUEL M. ONETO	ALBERTO LAND
1º » JOSÉ M. DOMÍNGUEZ	EMILIO DE CECCO

PRESIDENTES DE SUB-COMISIONES

Biblioteca: HÉCTOR CANALI
Conferencias: CARLOS PRELAT
Apuntes: GUILLERMO REY KELLY
Fiestas: IDA GRITZMAN
Dir. del Boletín: RUBÉN FERNÁNDEZ