

CHEMÍA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Comisión de Revista: MARIO A. CRIVELLI, FRANCISCO C. GIMENEZ
FERNANDO A. ORTEGA

Administrador: HORACIO YOUNG OLIVER

En este número:

N. MITTELMAN: *El efecto Raman.*

C. V. RAMAN: *Una nueva radiación.*

C. E. PRELAT: *El poder "buffer".*

R. E. LONGO: *Los complejos en microanálisis.*

Notas útiles para el laboratorio.

Centro Estudiantes del Doctorado en Química

COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1944-1945

<i>Presidente</i>	DOMINGO GONZÁLEZ
<i>Vicepresidente</i>	ARIEL H. GUERRERO
<i>Secretario</i>	CARLOS L. ENRIORI
<i>Prosecretario</i>	SRTA. EVA CALANDRA
<i>Tesorero</i>	ALBERTO F. SEGURA
<i>Protesorero</i>	SRTA. LOLA V. CORA

DELEGADOS Y SUBDELEGADOS

5º año	JORGE DEFERRARI	ROQUE SEGURA
4º »	DANIEL A. ZAPPI	JUAN P. RIGOTTI
3º »	H. YOUNG OLIVER	DEMETRIO BRESSANELLO
2º »	JOSÉ GOGGI	RODOLFO GARCÍA
1º »	ALBERTO WINKEL	LUIS E. DATES

SUB-COMISIONES

<i>Biblioteca</i>	JORGE FARIAS PIZZURNO
<i>Cultura</i>	CARLOS ALBERTO BADO
<i>Apuntes</i>	ARNALDO LUPPI
<i>Deportes</i>	JUAN CARLOS GARBERI
<i>Fiestas</i>	JUAN P. RIGOTTI
<i>Rev. de canje</i>	ALBERTO MONTERO
<i>Propaganda</i>	HÉCTOR BARONE
<i>Director del « Boletín »</i> ..	EDUARDO ARABEHETY

Biblioteca, Venta de Publicaciones, Tesorería, Secretaría y demás actividades administrativas:

Todos los días de 9 a 12 y de 16 a 20 hs.
Sábados de 9 a 12.

EL EFECTO RAMAN

El descubrimiento del efecto que lleva el nombre de su descubridor, el físico hindú Raman, en el verano de 1928, constituye un excelente ejemplo en la historia de la ciencia de como el estudio de un fenómeno particular puede ser el punto de partida para la incorporación de un nuevo campo de la investigación experimental y teórica. El fenómeno en cuestión es el de la difusión de la luz, que ha motivado un gran número de investigaciones ópticas. Ya en 1871 Lord Rayleigh formuló una teoría matemática de la difusión que acompaña al pasaje de la luz a través de un medio conteniendo pequeñas partículas en suspensión. En dicha teoría se explica la dependencia entre la longitud de onda de la radiación incidente y la intensidad de la luz difundida, como también el estado de polarización de la luz reflejada por las partículas difusoras. Pero, el mismo Lord Rayleigh formula la hipótesis de la posibilidad de que las moléculas individuales de un medio transparente actúen como centros de difusión. Esta suposición fué confirmada experimentalmente por su hijo, R. J. Strutt, quien demostró la existencia de una difusión molecular de la luz por los gases libres de partículas de polvo.

Entre los años 1922 y 1928, el estudio de la difusión de la luz fué objeto de una experimentación intensiva en la Universidad de Calcuta, culminando en el descubrimiento del *efecto Raman*. Dicho efecto, como es sabido, se origina cuando un haz de luz, preferentemente monocromático incide sobre un gas, líquido, o sólido (cristalino o amorfo), transparentes. Si la luz difundida es analizada espectrográficamente se encuentra que la línea más intensa corresponde en el es-



CHANDRASEKHARA VENKATA RAMAN

pectrograma a una longitud de onda igual a la de la onda incidente (difusión Rayleigh). Pero, además, se observan en general líneas de mayor y de menor longitud de onda que la del haz incidente (líneas Raman) mucho menos intensas. Las diferencias entre la frecuencia de la luz excitadora y las frecuencias de las líneas Raman constituyen las frecuencias Raman ($\Delta\nu$). Una de las propiedades más características del efecto consiste en que el conjunto de frecuencias Raman asociadas a una cierta onda incidente son independientes de la frecuencia de dicha onda excitadora y son función exclusiva de la naturaleza química de la sustancia. Es decir, cada sustancia se caracteriza por exhibir un cierto número de frecuencias Raman, constituyendo el conjunto de las mismas una descripción espectroscópica de la sustancia en cuestión. Pero no sólo interesa la determinación experimental de las frecuencias Raman del espectro de difusión de una sustancia, sino también la intensidad de las líneas Raman y su estado de polarización. Este último parámetro se expresa numéricamente mediante el grado o factor de depolarización (ρ) que es la relación entre las intensidades correspondientes a la vibración más débil (i), y la vibración más fuerte (I) de la luz parcialmente polarizada.

La utilización de dichos datos experimentales puede exhibir un triple aspecto. En primer término interesa conectarlos con los aspectos teóricos del efecto, vale decir en sus relaciones con las aplicaciones del efecto Raman a la espectroscopía molecular y más en particular con la información que puede suministrar sobre los diversos niveles energéticos de la molécula. En este sentido, el conocimiento de los valores de la energía de una molécula, asimilable a un sistema de puntos sometidos a movimientos vibracionales y rotacionales, en función de los números cuánticos respectivos, es de primera importancia. El conocimiento de dichos niveles energéticos que puede extraerse del análisis de los espectros de la molécula, permite obtener inmediatamente información sobre las frecuencias espectrales posibles en base a la relación fundamental de Bohr:

$$\pm \Delta E = h\nu$$

Asimismo, del conocimiento de los valores de la energía de la molécula y teniendo en cuenta que las frecuencias Raman ($\Delta\nu$) corresponden a frecuencias mecánicas de vibración de los átomos en la molécula, se puede obtener información sobre las frecuencias vibracionales y de éstas es posible calcular ciertas propiedades numéricas como momentos de inercia, distancias interatómicas, fuerzas que actúan sobre los átomos. Debido a que las leyes que rigen las transiciones rotacionales y vibracionales de una molécula no son exactamente las mismas según que dichas transiciones sean inducidas por el proceso Raman o por el proceso de absorción infrarrojo, se desprende la importancia que adquiere el análisis de los espectros Raman como fuente de información teórica complementaria.

El segundo aspecto desde el cual se puede considerar el efecto es el que se relaciona con sus aplicaciones físicas. Es decir, constituyendo el espectro Raman, por decirlo así, una especie de eco óptico que nos llega desde la intimidad estructural de la molécula cuando creamos las condiciones aptas para una interacción entre el sistema de partículas que es una molécula y el tren de corpúsculos (fotones) que es la radiación incidente, es muy comprensible que el espectro Raman sea una propiedad esencialmente característica de la estructura molecular en que toma origen. Desde este punto de vista no es de extrañar que suministre valiosa información sobre la distribución espacial de los átomos en la molécula. Análogamente, permite obtener datos numéricos de magnitudes físicas y físicoquímicas, tales como calores específicos, entropía, y ulteriormente energía libre y constantes de equilibrio. Asimismo ha resultado particularmente fecundo como medio de detectar isótopos.

En todos estos aspectos, el rasgo más notable que caracteriza a la espectrografía Raman en su carácter de constituir un « parámetro más dependiente del comportamiento de los átomos en la molécula », es la sorprendente simplicidad de la estructura de los espectros en contraste con la complejidad que caracteriza a los espectros moleculares de absorción y emisión, sobre todo cuando se trata de moléculas poliatómicas. El mis-

mo Raman nos lo dice ⁽¹⁾: « La universalidad del fenómeno, la comodidad de la técnica experimental y la simplicidad de los espectros hace posible que el efecto sea utilizado como un recurso experimental para la solución de un vasto conjunto de problemas de física y química ». Y más adelante agrega: « Se desprende que el nuevo campo de la espectroscopía tiene objetivos prácticamente ilimitados en el estudio de los problemas relacionados con la estructura de la materia. Nosotros esperamos también que nos conducirá a una comprensión más completa de la naturaleza de la luz y de las interacciones entre luz y materia ».

Se comprende pues, el entusiasmo con que fué acogido desde los primeros momentos el descubrimiento de este efecto, verdadero « equivalente óptico del efecto Compton ». Dicho entusiasmo está testimoniado por la copiosísima producción que se destaca en la literatura científica hasta el punto de que ya a los dos años de la comunicación de Raman se habían acumulado casi un millar de trabajos. Actualmente la bibliografía sobre efecto Raman comprende varios millares de trabajos.

De esta masa tan densa de producción, una buena parte está consagrada al estudio del tercer aspecto desde el cual se puede enfocar el fenómeno: es el que se refiere a sus aplicaciones químicas. Estas aplicaciones se fundan en la posibilidad de correlacionar, mediante observaciones empíricas, las frecuencias Raman ($\Delta\nu$) propias de una sustancia (independientemente de su estado de agregación) con determinados tipos de enlaces entre los átomos o agrupaciones atómicas presentes en la molécula de estructura conocida. La acumulación de datos por esta vía, conduce a una caracterización numérica de las funciones químicas incluyendo dentro de tal denominación a todas las piezas cuya ensambladura nos conduce a las estructuras moleculares más diversas. Por este camino empírico se puede alcanzar la acumulación de un número suficiente de datos experimentales como para que su correlación con las particularidades de estructura de las moléculas investigadas,

(1) C. V. RAMAN. — « The molecular scattering of light » (Nobel Lectured). *Indian Jour. of Physics*, Vol. VI, Part. IV, 1, 1931.

permita su utilización para aclarar y arrojar luz, en ocasiones decisiva, sobre problemas de estructura de dudosa solución. En este sentido es verdaderamente notable la contribución que la aplicación de esta propiedad de la materia, recientemente descubierta, ha prestado al conocimiento de la constitución de moléculas orgánicas e inorgánicas en solución, gaseosas, líquidas o sólidas. Esta fecundidad en resultados resulta particularmente digna de mención pues es independiente del conocimiento del mecanismo físico responsable de la producción de las líneas Raman. Hibben precisa muy bien lo que queremos decir cuando afirma (1): « El químico no tiene que apelar, en general a la mecánica ondulatoria para explicar la precipitación del sulfato de bario por el ion sulfato, por ejemplo. Esto es generalmente aceptado como un « fait accompli ». Análogamente, ciertos desplazamientos Raman pueden ser relacionados con ciertos tipos de uniones químicas, independientemente de su historia matemática o física ».

La aplicación del efecto Raman en el sentido indicado ha resultado principalmente fructífera en el campo de la química orgánica permitiendo resolver problemas vinculados a la identificación de un cuerpo puro, caracterización de una función química determinada en una sustancia dada, estudio de mezclas en general, caracterización de formas tautómeras, equilibrios entre estructuras isómeras, identificación de impurezas, etcétera.

Con esta breve nota informativa que no pretende agotar la enumeración de los puntos de vista desde los cuales la aplicación del efecto Raman puede suministrar información sobre magnitudes moleculares y termodinámicas, creemos haber logrado dar una fugaz visión de conjunto de las múltiples aplicaciones del efecto y de la veloz y caudalosa corriente de trabajo y pensamiento científicos a que dió lugar su descubrimiento.

(1) HIBBEN. — « Raman Effect and its Chemical Applications ».

BREVE NOTA BIOGRÁFICA

Sir Chandrasehkara Venkata Raman nació en la India el 7 de noviembre de 1888. Estudió y alcanzó su graduación en el Colegio de la Presidencia de Madrás en 1904. En 1907 se incorporó al Indian Finance Department, escalando a partir de entonces diversas posiciones científicas que culminaron con su nombramiento de profesor de Física en la Universidad de Calcuta en 1915. En este mismo año actuó como vicepresidente del Congreso Indio de Ciencias del cual fué presidente general en 1928. Es uno de los fundadores de las Conferencias de la Universidad de Benarés de la cual es profesor honorario desde 1917. En 1924, con motivo del Congreso celebrado por la British Association for the Advancement of Science en Toronto, visitó los Estados Unidos para asistir a la celebración del centenario del Franklin Institute de Filadelfia. Por ese entonces actuó durante un tiempo como miembro del Instituto de Tecnología de California en Pasadena, en calidad de agregado a la Sección de Investigaciones. En el mismo año es nombrado miembro de la Royal Society, la más importante sociedad científica de Inglaterra. En 1925 fué conferenciante del Congreso Mendeleeff. Fué condecorado en el año 1929 y en 1930 fué distinguido con el premio Nobel de Física por «sus investigaciones sobre la difusión molecular de la luz y el descubrimiento del efecto que lleva su nombre».

UNA NUEVA RADIACION (1)

1. - INTRODUCCIÓN

Me propongo hablarles esta noche de una nueva clase de radiación o emisión de luz procedente de átomos y moléculas. Para que resulte claro el significado del descubrimiento me propongo hacer una descripción ante ustedes de la historia de las investigaciones realizadas en Calcuta que condujeron a ese descubrimiento. Sin embargo, no resultará fuera de lugar recordar previamente algunos hechos relativos a la emisión por átomos y moléculas.

El físico conoce diversos procedimientos para excitar la emisión de luz por átomos o moléculas como por ejemplo, calentando una substancia o bombardeándola con una corriente de electrones. La luz así emitida es en general característica de los átomos o moléculas radiadores y se alude a ella como radiación *primaria*. Pero es también posible inducir la radiación en los átomos y moléculas mediante una fuerte iluminación de los mismos. Es común referirse a esta emisión luminosa considerándola como radiación *secundaria*. Nos es familiar la difusión de luz provocada por las superficies despulidas y puede ser citada como un ejemplo de radiación secundaria; sin embargo, hablando estrictamente no es muy justa tal denominación pues el efecto en cuestión se origina en las superficies límites de separación de medios de diferentes índices de refracción, no constituyendo por lo tanto un verdadero efecto

(1) Comunicación inaugural pronunciada el viernes 16 de marzo de 1928, en la Asociación Científica de la India del Sud, en Bangalore, y aparecida en *Ind. J. of Physics*, 2, 387, 1928. Traducción de N. Mittelman.

de volumen en cuya producción participan todos los átomos y moléculas de la substancia. El primer caso descubierto de radiación secundaria que fuera realmente digno de tal nombre fué el fenómeno de la fluorescencia cuyas leyes fueron enunciadas merced a las investigaciones de Sir George Stokes. Este efecto de observación familiar, es exhibido en forma notable en la región visible del espectro por diversas substancias colorantes orgánicas. Tengo aquí una botella con agua en la cual se ha disuelto una pequeñísima cantidad de fluoresceína. Ustedes notan que cuando es colocado en el camino de los rayos del haz de luz procedente de la linterna brilla con una luz verde vívida y que el color de la emisión no se modifica aunque sí su brillo, colocando filtros de diversos colores entre la botella y la fuente luminosa. Un filtro violeta excita fuertemente la fluorescencia verde, mientras que un filtro rojo carece casi de efectividad en la producción del efecto.

Otra clase de radiación secundaria cuya existencia ha sido experimentalmente reconocida más recientemente es la difusión de la luz por átomos y moléculas. Es esta difusión la responsable de la luz del cielo, del color azul del mar profundo y de la delicada opalescencia de las grandes masas de hielo límpido. Yo tengo aquí un frasco con un líquido muy límpido y transparente, tolueno, que como ustedes pueden ver está prácticamente desprovisto de partículas de polvo; pero, la traza del haz de la linterna es visible al pasar a través como un cono de luz azul brillante. Esta opalescencia interna continúa siendo visible aun después de la más cuidadosa purificación del líquido por destilación repetida en el vacío. Una opalescencia similar es exhibida aunque mucho menos intensamente, por vapores y gases exentos de polvo y también por sólidos. Un bloque grande y límpido de hielo muestra un color azul en la traza del haz cuando la luz del sol lo atraviesa. Es también fácilmente demostrable la opalescencia azul de los bloques de vidrio óptico límpido. La difusión molecular de la luz es pues un fenómeno común a todos los estados de la materia.

Durante los siete últimos años la difusión de la luz en los medios transparentes ha sido objeto de una experimentación

intensiva y de investigaciones teóricas en Calcuta, y han sido las investigaciones realizadas en este campo las que condujeron al descubrimiento que yo expondré esta noche ante ustedes. Un importante resultado de nuestras investigaciones ha consistido en demostrar que, si bien la difusión de la luz es en cierto sentido un fenómeno molecular, es también en otro sentido un efecto de volumen poseyendo un origen térmico. La agitación térmica de las moléculas determina la distribución y orientación de las mismas en el espacio con regularidad incompleta; ella origina fluctuaciones locales de las propiedades del medio lo cual da lugar a la heterogeneidad óptica y como consecuencia a la difusión de la luz. El fenómeno de la difusión de la luz interesa por lo tanto a la termodinámica, a la física molecular, y a la teoría ondulatoria de la radiación. Constituye un triunfo de la física moderna el hecho de que de la concurrencia de teorías de tan diferentes campos de la física se haya podido enunciar predicciones que han encontrado su verificación experimental.

2. - UN NUEVO FENÓMENO

En tanto que las investigaciones cuantitativas efectuadas en Calcuta confirmaban en lo substancial la teoría ondulatoria y termodinámica de la difusión de la luz, se obtuvieron al mismo tiempo indicaciones, ya desde nuestros primeros estudios, de un nuevo fenómeno que se rehusaba a ser explicado con las nociones pre-concebidas. Así, en algunas observaciones efectuadas por mí ⁽¹⁾ con la ayuda de Mr. Seshagiri Rao en diciembre de 1921, se encontró que la depolarización de la luz transversalmente difundida por el agua destilada, medida con un prisma a doble imagen y Nicol, aumentaba muy notablemente cuando se colocaba un filtro violeta en la trayectoria del haz incidente. Investigaciones más cuidadosas efectuadas en 1922 con líquidos ⁽²⁾ libres de polvo, confirmaron este efecto y se lo observó así mismo en los alcoholes metílico y etílico y en menor grado en el éter. Fué también observado que los co-

(1) «Molecular diffraction of light», *Calcutta University Press*, February 1922.

(2) V. RAMAN and K. S. RAO.—*Phil. Mag.*, Vol. 45, p. 633, 1923.

lores de la luz, difundida por los diferentes líquidos estudiados, no concordaban perfectamente. Un importante progreso tuvo lugar merced a los trabajos del Dr. Ramanathan ⁽¹⁾ quien en Calcuta en el verano de 1923 investigó el fenómeno más íntimamente y descubrió que no existía una verdadera dependencia entre la depolarización y la longitud de onda de la radiación difundida y que más bien era debida a la presencia en la luz difundida de lo que él describió como « una traza de fluorescencia ». Esto resultaba confirmado por el hecho de que la depolarización medida dependía de si el filtro azul era colocado en la trayectoria del haz incidente o de la luz difundida, siendo menor en este último caso. Aceptada la explicación del efecto como debido a una fluorescencia débil, se hizo naturalmente importante descubrir si no era debido a alguna impureza presente en la substancia. El Dr. Romanathan verificó esto mediante una purificación química cuidadosa seguida de una destilación lenta repetida del líquido a la temperatura del hielo fundido. Él encontró que el efecto persistía sin haber disminuido.

La investigación de estas especies de « fluorescencia débil » ha figurado desde 1923 en nuestro programa de investigación en Calcuta. Krishnan ⁽²⁾, que investigó sesenta líquidos con relación a la difusión de la luz en la primavera y verano de 1924, efectuó estudios sistemáticos del fenómeno y encontró que éste era notablemente exhibido por el agua, éter, todos los alcoholes monovalentes, y algunos otros compuestos. Él señaló que los líquidos que exhibían el efecto manifestaban ciertas relaciones de familia entre ellos y que además eran substancias cuyas moléculas eran conocidas como polares. La importancia química de la cuestión condujo a Mr. S. Venkateswaran a intentar efectuar un estudio más completo de la cuestión en el verano de 1925, pero sin éxito especial alguno. Por ese entonces la investigación fué interrumpida para ser reanudada posteriormente por él, en el corriente año (enero de 1928). Se observó el hecho notable de que la radiación visible excitada en

(1) K. R. RAMANATHAN. — *Proc. Ind. Asoc. Cultiv. Science*, Vol. VIII, p. 190, 1923.

(2) K. S. KRISHNAN. — *Phü. Mag.*, Vol. L, p. 697, 1925.

la glicerina pura y seca por la radiación ultravioleta (luz del sol filtrada a través de vidrio Corning G 586) *está fuertemente polarizada*.

Se contempló también la posibilidad de observar un efecto análogo en gases y vapores y reiteradamente las investigaciones en Calcuta procuraron revelarlo. El carácter débil de la difusión en gases y vapores y el fracaso de los primeros esfuerzos en esa dirección impidieron sin embargo algún progreso.

3. - SU UNIVERSALIDAD

Aunque el fenómeno fué descrito en las comunicaciones del Dr. Ramanathan y Mr. Krishnan como una «fluorescencia débil» la idea dominante en mi mente en ese entonces era que estábamos en presencia de un tipo enteramente nuevo de radiación secundaria, diferente de lo que es usualmente descrito como fluorescencia. La publicación de la idea se veía sin embargo impedida por el pensamiento, entonces predominante, de que sólo unos pocos líquidos exhibían el efecto y por la suposición de que la luz difusa era no polarizada en la misma forma que la fluorescencia ordinaria en líquidos. En verdad, podía aun objetarse, desde un punto de vista químico que el efecto era debido en cada caso a una traza de una impureza fluorescente disuelta presente en la substancia y en cuya remoción habían fracasado nuestros esfuerzos de purificación. A principios de este año, sin embargo, la investigación recibió un nuevo y poderoso impulso cuando concebí la idea de que el efecto era en cierto modo análogo a la clase de difusión observada con los Rayos X, descubierta por el Profesor Compton, y por lo cual recibió el premio Nobel de Física. Inmediatamente emprendí la tarea de realizar un reexamen experimental de la cuestión en colaboración con Mr. Krishnan, lo que ha resultado muy fructífero en resultados. El primer paso dado en esta investigación se dirigió a determinar si el efecto es exhibido por todos los líquidos. El método de investigación consistió en utilizar un poderoso haz de luz solar procedente de un heliostato y concentrado por un obje-

tivo telescópico de siete pulgadas combinado con una lente de pequeña distancia focal. Este haz pasa a través de un filtro azul-violeta y luego a través del líquido en examen purificado por destilación repetida en el vacío y contenido en un bulbo evacuado. Se usó así mismo filtro de vidrio verde complementario del filtro azul-violeta. Si este último fuera colocado en la trayectoria de la luz incidente toda iluminación desaparecería mientras que si es colocado entre el bulbo y el ojo del observador la traza opalescente dentro del líquido continuaría siendo visible aunque menos brillantemente. Todos los líquidos examinados (unos ochenta en número) exhibían el efecto en forma marcada. No existió duda por lo tanto de que el fenómeno poseía carácter universal. Ustedes ven que con el bulbo de tolueno frente a la linterna el efecto es fácilmente observable. El cono de luz desaparece cuando coloco juntos el filtro azul y verde pero reaparece cuando sitúo el último entre los oyentes y el bulbo. Ahora bien, el ensayo con los filtros complementarios es el método usado ordinariamente para determinar la fluorescencia y fué en realidad sugerido por Stokes en sus investigaciones sobre la cuestión. Ustedes pueden por tanto, preguntarse con todo derecho: ¿En qué difiere este fenómeno del de la fluorescencia? La respuesta debe ser en primer lugar que el fenómeno acusa un orden de intensidad enteramente diferente. Una prueba más satisfactoria en ese sentido se tuvo cuando Mr. Krishnan y yo examinamos la polarización en este nuevo tipo de radiación y encontramos que era casi tan marcada como la que se observa en muchos casos durante la difusión de luz ordinaria resultando así una diferencia neta por cuanto que la fluorescencia ordinaria no exhibe polarización.

Eso se ve para el caso del tolueno en las figuras 1 y 2 de la placa XII. La figura 1 es una fotografía de la luz difundida por el tolueno cuando incide sobre este líquido luz solar y filtrada a través de vidrio azul-violeta. La fotografía fué tomada interponiendo un prisma a doble imagen de espato de Islandia y con una exposición de tres segundos. La figura 2 es una fotografía obtenida en condiciones similares pero con in-

terposición de un filtro de vidrio verde complementario frente a la lente de la cámara. La exposición necesaria en este segundo caso resulta considerablemente aumentada por la insensibilidad de la placa a la luz verde y fué necesario exponer hasta 25 minutos. Tanto en la figura 1 como en la figura 2 queda evidenciada la polarización del haz difuso por la diferencia en intensidad de las dos imágenes polarizadas.

Debo mencionar que Mr. Krishnan y yo hemos tenido éxito en determinar la nueva radiación y observar su polarización parcial en cierto número de vapores orgánicos y en gases como CO_2 y N_2O . El problema que se presenta en estos casos consiste en asegurarse una suficiente intensidad para la luz difundida como para detectar el efecto a través del filtro complementario. Esto puede lograrse calentando la substancia en un bulbo sellado o usando recipientes de observación de acero para contener el gas comprimido y obtener así suficiente densidad de moléculas difusoras. El fondo continuo contra el cual se observa la traza es también en este caso de gran importancia.

El nuevo tipo de radiación secundaria es también observable en cristales tales como hielo y sólidos amorfos. Se trata pues de un fenómeno de cuya naturaleza universal no se puede dudar.

4. - ESPECTRO DE LÍNEAS DE LA NUEVA RADIACIÓN

El hecho de que la radiación secundaria atravesase el filtro complementario y además esté fuertemente polarizada en una extensión comparable a la que manifiesta la difusión molecular ordinaria, es clara evidencia de que estamos en presencia de un tipo enteramente nuevo de radiación secundaria diferente tanto de la difusión ordinaria como del tipo común de fluorescencia. Una notable al par que sorprendente confirmación de este punto de vista lo suministra el examen de su espectro. Observaciones preliminares efectuadas con luz de sol filtrada a través de una combinación que permite el pasaje de un estrecho intervalo de longitudes de onda, mostraron que el

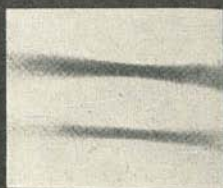


Fig. 1



Fig. 2.

Polarisation
of
Scattering.

Fig 1 Unmodified

Fig 2 Modified



Fig 3 (1)
Incident Spectrum

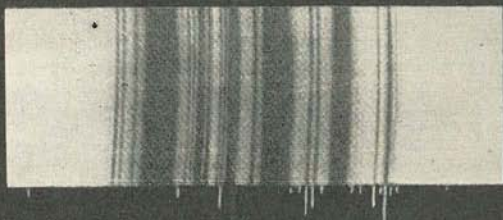


Fig 3 (2)
Scattered Spectrum



Fig. 4 (1)
Incident Spectrum



Fig 4 (2)
Scattered Spectrum

espectro de la nueva radiación consistía principalmente de un estrecho intervalo de longitudes de onda claramente separado del espectro incidente por un espacio oscuro. Esto me indujo a efectuar observaciones con fuentes de luz monocromática. Una lámpara a mercurio de cuarzo con un filtro que detenía completamente todas las líneas visibles de longitud de onda mayor que la línea índigo de 4358 \AA resultó ser muy efectivo. Cuando la luz de tal lámpara pasaba a través del bulbo conteniendo el líquido libre de polvo y el espectro de la luz difundida era observado a través de un espectroscopio a visión directa, se encontró que exhibía dos o más líneas nítidas brillantes en las regiones azul y verde del espectro. Estas líneas no están presentes en el espectro de la luz incidente o en la luz no filtrada del mercurio y son por tanto originadas por las moléculas del líquido. Las figuras 3(1) y 3(2) y las figuras 4(1) y 4(2) muestran el fenómeno. Ellas corresponden a espectrogramas obtenidos con un pequeño instrumento Hilger de cuarzo y con el benceno líquido como substancia difusora. La figura 3 se tomó utilizando como luz excitadora la proveniente de una lámpara de mercurio de cuarzo filtrada a través de vidrio azul que permite pasar las radiaciones de longitud de onda de 3500 a 4400 \AA . La figura 3(1) representa al espectro incidente y la figura 3(2) el espectro de difusión; este último exhibe un cierto número de líneas nítidas ausentes en la figura 3(1) y que están marcadas en la figura. Las figuras 4(1) y 4(2) representan análogamente los espectros incidentes y de difusión obtenidos con el benceno líquido pero utilizando como filtro una solución de permanganato de potasio. También se indican las nuevas líneas. Observaciones visuales fueron también hechas utilizando una solución de sulfato de quinina conjuntamente con un filtro de vidrio azul deteniendo así todas las radiaciones excepto la 4358 \AA del espectro incidente. En esas condiciones algunas de las líneas modificadas desaparecían permaneciendo sólo las de mayor longitud de onda. Resulta así claro que cada línea en el espectro incidente origina por lo menos hasta dos líneas en el espectro difundido. Una en la posición original (la no modificada) y

una segunda en una posición desplazada de mayor longitud de onda. Resulta así una sorprendente analogía con el efecto Compton en la región de los Rayos X. No ha habido aún tiempo para fotografiar los espectros de un gran número de líquidos ni para hacer medidas sobre las fotografías ya obtenidas. No obstante han sido ya hechas observaciones visuales con gran número de líquidos. Existe una sorprendente similitud entre los espectros obtenidos con diferentes líquidos. Usando solo la línea 4358 \AA , la mayor parte de los líquidos exhibían en el espectro de la luz difundida una línea brillante en la región verde-azulada del espectro (aproximadamente 5.000 \AA) cuya posición era aproximadamente la misma para líquidos químicamente semejantes como pentano, hexano y octano por ejemplo. Existía sin embargo una visible diferencia en la posición de la línea modificada cuando otros líquidos como benceno y agua eran usados. Cuando se retiraba la solución de sulfato de quinina permitiendo la excitación por la 4047 \AA se podía observar una segunda línea modificada en la mayor parte de los líquidos en la región azul.

Fotografías obtenidas con benceno y tolueno revelan que pueden existir varias líneas modificadas y que cada línea modificada puede ser un doblete en algunos casos. En muchos líquidos el espectro difundido muestra además de líneas nítidas un inequívoco espectro continuo acompañando a aquellas. El S_2C muestra un comportamiento excepcional pues da bandas difusas.

Observaciones ya hechas muestran que las nuevas líneas en el espectro difundido están usualmente marcadamente polarizadas; dichas observaciones sugieren que el espectro continuo, cuando existe, está menos marcadamente polarizado.

5. - NATURALEZA DE LA NUEVA RADIACIÓN

El descubrimiento más arriba descrito sugiere como es natural un conjunto de problemas a investigar. La cuestión más importante es: ¿cómo las moléculas del líquido generan la radiación difundida modificada como podríamos llamarla?

Como tentativa de explicación podemos usar el lenguaje de la teoría de los quanta y decir que el quanta de radiación incidente es parcialmente absorbido por la molécula y que la parte no absorbida es difundida. La sugestión no parece ser del todo absurda y en verdad tal posibilidad es ya contemplada en la teoría de la dispersión de Kramers-Heisenberg. Si aceptamos tal idea, la diferencia entre el quanta incidente y difundido correspondería entonces a un quanta de absorción de la molécula. La medida de las frecuencias de las nuevas líneas espectrales abre así una nueva ruta en la investigación de los espectros moleculares, especialmente aquellas que corresponden a la región infra-roja.

Si una molécula es capaz de captar una parte del quanta de radiación incidente y difundir la parte restante, podría ser entonces capaz de entregar un quanta de su propia frecuencia característica a la radiación incidente, al difundirla. En tal caso debería esperarse una línea modificada de frecuencia *umentada*. Tal resultado parece confirmarse por la presencia en la figura 3(2) de la Placa XII de una línea solitaria en el extremo izquierdo de la fotografía. Este resultado requiere sin embargo ser confirmado mediante más fotografías y con otros líquidos. De cualquier modo parece más probable una degradación de la frecuencia que un aumento. Es demasiado prematuro especular sobre el origen del fondo continuo observado en algunos casos; pudiera deberse a cambios en la molécula misma o a choques inelásticos de segunda clase en el seno del líquido resultando una parcial transformación del quanta de radiación incidente en energía cinética de traslación de las moléculas. Cuando se hayan acumulado datos ulteriores será posible expresar una opinión definitiva a este respecto y también sobre el rol desempeñado por el disolvente en la explicación de la fluorescencia ordinaria.

6. - RELACIONES CON LA TERMODINÁMICA

Como fué explicado en la introducción, la difusión ordinaria de luz puede ser considerada tanto como un efecto molecular como un efecto de volumen originándose en las fluctuaciones

termodinámicas del medio considerado en conjunto. Se origina la cuestión de si el nuevo tipo de radiación secundaria es exclusivamente un efecto molecular o no y si está relacionada de algún modo con la termodinámica. Esta es una cuestión que por supuesto debe ser contestada por la concurrencia de la experimentación y la teoría. El estudio comparativo del efecto a diferentes temperaturas y en diferentes estados de agregación de la materia es obvio que es de gran importancia en conexión con esto. Ha sido ya destacado que el efecto es observable en gases y vapores y se considera posible determinar su intensidad y polarización al estado gaseoso. Es también de gran interés destacar que el cristal sólido de hielo y el agua pura muestra las líneas brillantes modificadas en aproximadamente la misma posición. La única observación hecha con sólidos amorfos se refiere al vidrio óptico. En este caso el espectro difundido desplazado consiste en bandas difusas y no en líneas. Queda por determinar si esto es válido en general para todos los sólidos amorfos y si hay diferencias según que se trabaje a bajas o a altas temperaturas.

7. - ¿RADIACIÓN COHERENTE O NO-COHERENTE?

Una cuestión importante que debe decidirse experimentalmente en primera instancia es si las radiaciones difundidas modificadas procedentes de diferentes moléculas son incoherentes unas con otras. Se está tentado de suponer que debe de ser así, pero una observación un tanto sorprendente efectuada en el CO_2 líquido en recipientes de observación de acero nos hizo detener en esa sospecha. Se encontró que dejando escapar bruscamente CO_2 , abriendo una llave, se forma una niebla dentro del recipiente que difunde fuertemente la luz en la forma usual. Al observar la niebla a través del filtro complementario se exaltaba la radiación difundida de frecuencia modificada, considerablemente. Esto sugeriría que la hipótesis de la no coherencia es insostenible. Además algunas observaciones cualitativas sugieren que la luz difusa modificada procedente de una mezcla de S_2C y alcohol metílico también exaltan su brillo a la temperatura crítica de la solución. Se

hacen necesarias observaciones cuantitativas para decidir esta cuestión fundamental.

8. - ANALOGÍAS POSIBLES EN LOS RAYOS X

Si un quanta de radiación puede ser en parte absorbido y en parte difundido en la región óptica del espectro ¿no ocurre un fenómeno similar en la difusión de las Rayos X? El tipo de difusión descubierto por el profesor Compton puede posiblemente ser uno de los numerosos diferentes tipos de difusión con frecuencias modificadas, unos con espectro de línea y otros con la naturaleza o el carácter de radiación continua. La región del espectro del ultra-violeta extremo puede también ilustrarnos con numerosos ejemplos del nuevo tipo de radiación, que, ocupa una posición intermedia entre difusión y fluorescencia.

9. - CONCLUSIÓN

Estamos evidentemente en la entrada de una nueva y fascinante región de la investigación experimental que promete arrojar luz sobre diversos problemas relacionados con la radiación y teoría ondulatoria, óptica de los Rayos X, espectros atómicos y moleculares, fluorescencia y difusión, termodinámica y química. Todo está por hacerse.

Debo mencionar al concluir, lo mucho que debo a la valiosa colaboración de Mr. K. S. Krishnan y a la asistencia de Mr. S. Wenkateswaran y otros investigadores en mi laboratorio.

El espectro de líneas de la nueva radiación fué observado por primera vez el día 28 de febrero de 1928. La observación fué dada a publicidad el día siguiente.

EL PODER "BUFFER"

Cuando a una solución acuosa se añade un ácido o un álcali se obtiene, en general, una solución con una concentración de ion hidrógeno $[H^+]$, distinta de la primitiva. La variación de $[H^+]$ obtenida por agregado de una dada masa de un dado álcali o ácido a una solución de volumen dado depende de la composición de la solución. Si tenemos agua (caso particular de soluciones acuosas: concentración nula) el añadido de un álcali o de un ácido producirá una variación de $[H^+]$ que se podrá calcular teniendo en cuenta el número de equivalentes gramo añadidos, el grado de disociación, en la solución resultante, del álcali o ácido y el volumen de la misma. En efecto, sean Δn_a el número de equivalentes gramo de ácido añadidos, α el grado de disociación del ácido en la solución resultante y V el volumen de la misma, medido en litros. Suponiendo nula la $[H^+]$ del agua, tenemos:

$$(*) \Delta[H^+] = \alpha \frac{\Delta n_a}{V} \quad [1]$$

En caso de tratarse de una solución de un ácido a la que agregamos el mismo ácido, se tiene, llamando α y α' a los grados de disociación del ácido en la solución primitiva y en la que se obtiene por agregado de los Δn_a equivalentes y c a la concentración inicial en equivalentes gramo por litro:

$$\Delta[H^+] = \left(c + \frac{\Delta n_a}{V} \right) \alpha' - \alpha c \quad [2]$$

(*) Usaremos la letra Δ para indicar aumento, esto es, valor final menos valor inicial.

(La igualdad [1] es un caso particular de la [2] en el que $c = 0$).

En otros casos los cálculos son algo más complicados; pero siempre se puede obtener una expresión para $\Delta[\text{H}^+]$. Esas expresiones demuestran la dependencia de $\Delta[\text{H}^+]$ de la composición inicial de la solución.

Limitaremos nuestras consideraciones a los casos en los que se cumplen las siguientes condiciones: 1) Se añaden ácidos o hidróxidos fuertes ($\alpha \cong 1$); 2) El volumen añadido es despreciable frente al volumen V de solución inicial y por lo tanto podemos suponer que durante todo el añadido V es constante. Dentro de estas limitaciones están los casos más interesantes de la práctica. Además, para evitar una duplicación de fórmulas, trataremos, por ahora, el caso en que se agreguen ácidos y más adelante generalizaremos las fórmulas obtenidas para incluir en ellas el caso de agregados de hidróxidos.

Las fórmulas [1] y [2] y las que se podrían deducir para casos análogos (soluciones de hidróxidos, agregado de hidróxidos, etc.) nos dicen que, en estos casos, el aumento de $[\text{H}^+]$ disminuye (en valor absoluto) si aumenta V y si es menor α' para un dado α . Con el objeto de hacer comparables las variaciones de $[\text{H}^+]$ en dos soluciones distintas referiremos esas variaciones a la unidad de volumen y tendremos en cuenta las variaciones de α .

Transformando [2] tenemos:

$$\Delta[\text{H}^+] = c(\alpha' - \alpha) + \frac{\Delta n_a}{V} \alpha' \quad [3]$$

Si hacemos $\Delta n_a \rightarrow 0$ tendremos que $\alpha' \rightarrow \alpha$ y entonces:

$$d[\text{H}^+] = \frac{d n_a}{V} \alpha \quad [4]$$

o sea:

$$\frac{d[\text{H}^+]}{d n_a} = \frac{\alpha}{V} \quad [5]$$

y también:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d n_a}{d[\text{H}^+]} = \frac{1}{\alpha} \quad [6]$$

Lo que nos dice que el número de equivalentes gramos a añadir, a composición constante (pues es una derivada), a un litro de solución para obtener una variación de $[H^+]$ igual a un equivalente gramo por litro, es igual a la inversa del grado de disociación del ácido en la solución.

Si se tiene una solución de un ácido débil y se añade un ácido fuerte se puede demostrar, aplicando la ley de acción de masas al equilibrio de disociación del ácido débil, que el α de éste disminuye y como el α del ácido fuerte es casi 1 la $\frac{d n_a}{d [H^+]}$ no resulta prácticamente afectada por la presencia del ácido débil y entonces α de la fórmula [6] es el grado de disociación del ácido fuerte en la solución resultante.

Ahora bien, existen soluciones en las cuales determinando experimentalmente $\frac{1}{V} \frac{d n_a}{d [H^+]}$ se obtienen valores superiores a $\frac{1}{\alpha}$. Definiremos entonces como PODER « BUFFER » APARENTE de una solución a:

$$\pi' \equiv \frac{1}{V} \frac{d n_a}{d [H^+]} \quad [7]$$

y como PODER « BUFFER » REAL de la misma a:

$$\pi \equiv \frac{1}{V} \frac{d n_a}{d [H^+]} - \frac{1}{\alpha} \quad [8]$$

siendo α el grado de disociación que tendría el ácido añadido, en una solución acuosa de él solo en la que existiesen los equivalentes gramos añadidos en el volumen de la solución. De acuerdo con las limitaciones establecidas al principio $\alpha = 1$ y entonces:

$$\pi = \frac{1}{V} \frac{d n_a}{d [H^+]} - 1 \quad [9]$$

Existe una abundante literatura (1, 2, 3, 4, 5, 6) sobre el poder « buffer », pues es una noción que interesa mucho a la Biología, dado que el poder « buffer », de algunos sistemas bioló-

gicos sirve como indicación de propiedades interesantes de los mismos. (Un ejemplo de esto es la llamada « reserva alcalina » de la sangre). Pero examinando esa literatura se encuentra que la definición adoptada generalmente, no coincide con la dada por la fórmula [8]. En efecto, se encuentra esta otra:

$$\beta = - \frac{d n_a}{V d \text{pH}} \quad [10]$$

Para evitar confusiones llamaremos a β PODER « BUFFER » LOGARÍTMICO dado que la escala de pH es una escala logarítmica.

Nos proponemos ahora comparar las definiciones.

El signo negativo de [10] se debe a que, para un $d n_a$ positivo se obtiene un $d \text{pH}$ negativo y viceversa y se desea que β sea positivo. Esta cuestión carece de importancia. Pero, transformando un poco la identidad [10] advertiremos una diferencia importante entre π y β . En efecto:

$$\begin{aligned} \beta &= - \frac{d n_a}{V d \ln \frac{1}{[\text{H}^+]}} \times 2.303 = \frac{2.303}{V} \frac{d n_a}{d \ln [\text{H}^+]} = \\ &= \frac{2.303 [\text{H}^+]}{V} \frac{d n_a}{d [\text{H}^+]} \quad [11] \end{aligned}$$

Como, según vimos, el poder « buffer » aparente de ácidos fuertes es 1, tenemos para el poder « buffer » logarítmico de sus soluciones:

$$\beta = 2.303 [\text{H}^+] \quad [12]$$

o sea: el poder « buffer » logarítmico de soluciones de ácidos totalmente disociados es proporcional a la normalidad de las mismas; una solución 0,01 N de un ácido fuerte tiene un poder « buffer » logarítmico 10 veces superior al de una solución 0,001 N del mismo. Esto choca algo con expresiones que se suelen aplicar a soluciones de este tipo, a las cuales se las califica de « soluciones no amortiguadas » que es una manera de referirse a soluciones que no poseen poder « buffer ». También está en desacuerdo ese resultado (igualdad [12]), según

me parece, con la idea generatriz de la definición. En efecto, Clark (7) ha descrito así esta idea: «By buffer action we mean the ability of a solución *to resist* change in pH through the addition or loss of alkali or acid». No podemos pensar que esa «resistencia» se refiera a la debida al hecho de haberse adoptado una escala logarítmica para expresar $[H^+]$. En efecto, cuando se habla de poder «buffer» se piensa en la existencia de un mecanismo que «regula» la $[H^+]$ del medio, es decir, que hace que su variación sea menor que la que, en igualdad de otras circunstancias, se tendría sin la existencia de ese mecanismo (*) y en una solución diluída de un ácido fuerte no existe ningún mecanismo de esa naturaleza. A pesar de esto, con el poder «buffer» logarítmico se obtienen valores finitos y distintos para las soluciones de distintas concentraciones de ácidos fuertes. Esto es debido a la escala logarítmica adoptada en su definición. En cambio con la definición de poder «buffer» propuesta resulta para esas soluciones $\pi = 0$ (c. [8] y [9]). Dentro del mismo orden de ideas tenemos que al aumentar la concentración de un ácido se produce una disminución de α y por lo tanto las soluciones poseen un poder «buffer» aparente debido a esa disminución de α . La ecuación [8] corrige este poder «buffer» aparente que, por supuesto, no entraba en consideración en la idea generatriz de la definición de poder «buffer».

Generalización.— Hemos razonado para el caso de agregados de soluciones ácidas a soluciones ácidas. Pero, teniendo en cuenta que en los casos que estamos considerando, o bien tiene lugar la reacción representada por:



cuando se añade ácido a una solución alcalina o viceversa, o bien se trata de un aumento de $[H^+]$ o de $[OH^-]$ por agregado de ácidos a soluciones ácidas o de hidróxidos a solucio-

(*) Si el lector desea una descripción de esos mecanismos y de su funcionamiento puede recurrir a cualquiera de las fuentes bibliográficas citadas al final, especialmente al trabajo de Van Slyke.

nes alcalinas respectivamente, con la disminución correspondiente de la concentración del otro ión (producto iónico del agua), podemos escribir:

$$dn_a = -dn_b$$

donde n_b indica equivalentes gramo de un hidróxido fuerte. Es decir, podemos considerar el agregado de un hidróxido fuerte como un agregado negativo del mismo número de equivalentes gramo de ácido fuerte. Los $d[H^+]$ correspondientes serán de signos contrarios, lo cual nos conduce a generalizar la definición escribiendo:

$$\pi \equiv \frac{1}{V} \left| \frac{dn}{d[H^+]} \right| - \frac{1}{\alpha} \quad [13]$$

donde dn es el número de equivalentes de ácido o de hidróxido fuertes añadidos y α es el grado de disociación del ácido o del hidróxido en las condiciones ya establecidas. Las barras indican el valor absoluto de la derivada.

Relación entre β y α . — Las determinaciones experimentales permiten construir, para una dada solución, curvas de pH en función de n . El trazado de tangentes a estas curvas y la determinación de las pendientes respectivas nos permiten calcular directamente β , es decir $\frac{1}{V} \left| \frac{dn}{d pH} \right|$. Esto conviene como primer paso para la determinación de π . Por lo tanto, es necesario entonces, encontrar una relación entre π y β que nos permita calcular uno a partir del otro. Para esto combinamos [11] y [13] previa generalización de [11]. Tenemos:

$$\pi = \frac{\beta}{2.303 [H^+]} - \frac{1}{\alpha} \quad [14]$$

e introduciendo el pH y teniendo en cuenta que, en los casos que hemos estado considerando $\alpha = 1$, se tiene:

$$\pi = \frac{\beta}{2.303 \times 10^{-pH}} - 1 \quad [15]$$

que nos da π en función de datos determinables directamente y que comúnmente se determinan en la práctica.

La definición frente a la Termodinámica de las soluciones.—El pH se determina directa o indirectamente por métodos potenciométricos. Estos, como se sabe, no dan como resultado $\log \frac{1}{[H^+]}$ sino $\log \frac{1}{a_{H^+}}$ y por lo tanto debemos modificar nuestras fórmulas y colocar en ellas a_{H^+} en lugar de $[H^+]$. Esto no introduce ninguna modificación en las fórmulas ni en la forma de las definiciones, de modo que no es necesario, según creo, volver a escribirlas. Cuando las concentraciones de $[H^+]$ sean grandes como para introducir a_{H^+} así debe hacerse; pero en el ámbito de pH que interesa a la Biología (siempre próximo a 7) no se comete gran error considerando $[H^+]$ en lugar de a_{H^+} . Tampoco introduce modificación formal alguna el hecho, demostrado termodinámicamente, de que en soluciones acuosas debemos considerar que existen iones OH_3^+ en lugar de H^+ . Lo único que hay que hacer es introducir en las fórmulas $a_{OH_3^+}$ en lugar de a_{H^+} pues el pH resultaría ser entonces $\log \frac{1}{a_{OH_3^+}}$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) D. D. VAN SLYKE.—*J. Biol. Chem.*, **52**, 525, 1922.
- (2) L. J. HENDERSON.—*Am. J. Physiol.*, **21**, 169, 1908.
- (3) L. J. HENDERSON.—*Ergebn. Physiol.*, **8**, 254, 1909.
- (4) S. P. L. SÖRENSEN.—*Ergebn. Physiol.*, **12**, 393, 1912.
- (5) KOPPEL y SPIRO.—*Biochem. Zeit.*, **65**, 409, 1914.
- (6) I. GREENWALD.—*J. Biol. Chem.*, **18**, 1, 1922.
- (7) L. CLARK.—*The determination of hydrogen ion concentration* (Ed. 1920). pág. 30.

LOS COMPLEJOS EN MICROANÁLISIS

Asume gran importancia en microanálisis el conocimiento de los complejos y diversos investigadores han tratado este tema en numerosas publicaciones, entre otros podemos mencionar los nombres de Feigl, Dubsky, Martini, etc.

Antes de ocuparnos de algunas de las aplicaciones que en química analítica tienen las sustancias orgánicas capaces de formar «compuestos complejos internos» que tan extraordinaria importancia adquirieron en estas dos últimas décadas como consecuencia de un mayor y mejor conocimiento de los reactivos orgánicos; trataremos brevemente de los complejos.

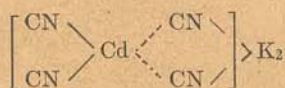
Un ion complejo está formado por la unión de un ion simple con un cierto número de iones de carga opuesta o de moléculas neutras. Es bien conocido el hecho de que cuando el $(\text{CN})_2\text{Fe}$ (insoluble) es tratado con un exceso de CNK se disuelve para formar una nueva sustancia estable de fórmula: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$, de propiedades diferentes a la de sus componentes (no da las reacciones comunes de hierro ferroso) y que se ioniza en 4K^+ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$; la disolución del ClAg por acción del NH_4OH se explica por la formación del complejo $\text{Cl}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$, soluble e ionizado en Cl^- y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Estos compuestos fueron llamados «complejos» o «compuestos de valencia auxiliar» y a pesar de que ignoramos la naturaleza de estas valencias auxiliares, podemos por medio de la teoría de Alfredo Werner, formarnos una idea satisfactoria de los mismos.

Werner explica este tipo de compuestos como formados por un «átomo central» alrededor del cual están «ligados» un cierto número de átomos, iones, radicales o moléculas (gene-

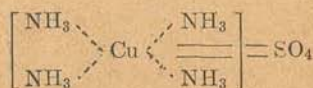
ralmente 2, 3, 4 ó 6), siendo este número el denominado « número de coordinación » y que es independiente de la naturaleza de los radicales iones o moléculas unidas al átomo central, los cuales ocupan solo una posición coordinada; tratándose de radicales plurivalentes (ej.: C_2O_4^- , SO_4^-) pueden ocupar una o dos posiciones.

Sustancias del tipo: $[\text{Cd}(\text{CN})_4]\text{K}_2$ y $\text{SO}_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ se explican de acuerdo a Werner por las siguientes fórmulas:



cadmi-tetracianuro de potasio

(1)



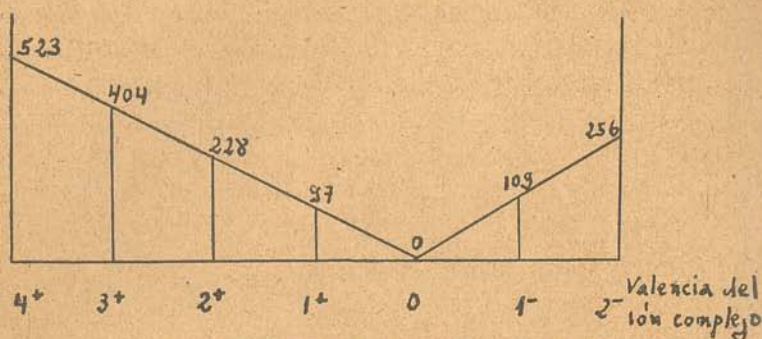
sulfato tetra amin cúprico

(2)

En las fórmulas anteriores se señalan con líneas llenas las « valencias principales » con líneas cortadas las « valencias secundarias » o « auxiliares », el ion complejo se indica siempre entre corchetes. El complejo (1) es bivalente negativo y el (2) bivalente positivo; que resulta de aplicar la regla: « la valencia de un complejo es igual a la suma algebraica de las valencias de los componentes ».

Un complejo, p. ej.: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{K}$ sufre una primera disociación en K^+ y $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ y este último ión admite a su vez una segunda disociación en Ag^+ y 2CN^- .

Schwarz hace notar que a una dilución de 1000 litros y 25°C , el valor de la conductividad molecular de los electrolitos binarios (ej.: ClK) es alrededor de 125, de los ternarios (ej.: Cl_2Ba) más o menos 250 y de los cuaternarios (ej.: Cl_3Al) alrededor de 425. Podemos comparar estos valores con los obtenidos con una serie de complejos del platino.



Conductividad molar (a 1000 litros dilución)

4+	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$
3+	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_3$
2+	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \text{Cl}_2$
1+	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3] \text{Cl}$
0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
1-	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5] \text{K}$
2-	$[\text{PtCl}_6] \text{K}_2$

Figura 1 (de SCHWARZ)

En general todos los complejos admiten la segunda ionización, y nos podemos formar una idea de la extensión de la misma aplicando la ley de acción de las masas, se obtiene:

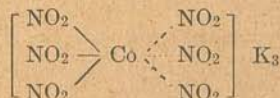
$$\frac{[\text{componente I}] \cdot [\text{componente II}]}{[\text{ión complejo}]} = K \text{ disociación complejo}$$

tanto más pequeña es la constante de disociación del complejo, más estable será éste; la K_{dis} de algunos complejos de la plata:

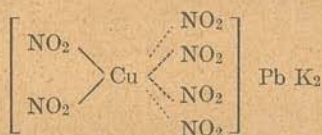
$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ &= 6,8 \times 10^{-8} \\ [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- &= 1,5 \times 10^{-3} \\ [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{=} &= 1 \times 10^{-13} \\ [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- &= 1 \cdot \times 10^{-21} \end{aligned}$$

Los complejos inorgánicos se pueden clasificar en tres tipos principales: complejos de adición, complejos de penetración y complejos internos.

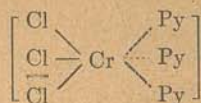
Complejos de adición. — Ejemplos de esta clase de compuestos, los podemos encontrar como resultado de muchas de las reacciones usadas en micro y semimicroanálisis, ej.: en el reconocimiento del cobalto en presencia de níquel utilizando como reactivo nitrito de potasio (soluciones de sal de cobalto concentradas y acidificadas con ácido acético) se obtiene como indicación de reacción positiva, un precipitado cristalino amarillo parduzco de cobaltinitrito de potasio:



La reacción muy utilizada en microscopía química y que conduce a la formación del mal llamado triple nitrito, es otro ejemplo de complejos de este tipo

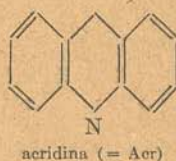
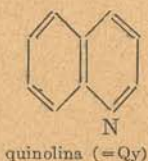
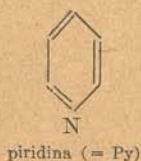


es el cuprihexanitrito de plomo y potasio, el cobre forma parte del átomo central y a su alrededor se encuentran los seis iones nitritos. El compuesto $[\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 3\text{Py}]$, en el que intervienen tres moléculas de piridina, es un tipo de complejo que en solución acuosa se comporta como un no-electrolito:

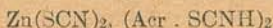
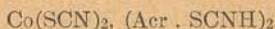


Probablemente pertenezcan también a este tipo de complejos las combinaciones que forman diversos iones metálicos con sulfocianuro de amonio y clorhidrato de acridina, piridina o quinolina; se obtienen bien cristalizados y por consiguiente

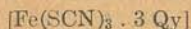
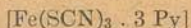
pueden ser utilizados con éxito en microscopía química para la diferenciación de estos elementos.



De estos compuestos, muchos de los cuales fueron estudiados y propuestos por A. Martini, nos encontramos con la dificultad de no conocer en su mayoría la fórmula del producto cristalino obtenido. Langer que trabajó con los complejos acridínicos, propone las siguientes:



Martini, indicó para los complejos de hierro piridínico y quinolínico, las fórmulas:



Complejos de intercalación.—Llamados también de interposición o de penetración. Como ejemplos generales podemos mencionar todos los complejos amoniacales y los que producen ciertos iones metálicos con aminas o di-aminas:



Si examinamos la siguiente serie de complejos del cobalto:

- I $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$
- II $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{Cl}] \text{Cl}_2$
- III $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}_2] \text{Cl}$
- IV $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}_3]$
- V $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{NO}_2)_4] \text{K}$
- VI $[\text{Co}(\text{NH}_3) \cdot (\text{NO}_2)_5] \text{K}_2$
- VII $[\text{Co}(\text{NO}_2)_5] \text{K}_3$

Los complejos I-III pertenecen a los de intercalación, formando el cobalto parte del catión. En el compuesto I podemos precipitar la totalidad del cloro, en el II únicamente las dos terceras partes, en el III un tercio y nada en el IV que también presenta las características de un no-conductor.

En los compuestos V-VII el cobalto forma parte del anión y el complejo VII como se mencionó más arriba es uno de los mejores ejemplos de complejos de adición.

Complejos internos. — Si consideramos un reactivo orgánico desde el punto de vista de su estructura, existen dos condiciones indispensable para que se le pueda aceptar como un reactivo analítico.

El primer requisito es que el reactivo debe poseer un grupo ácido o salificable para reaccionar con el ión metálico, siendo los más importantes:

grupo imino	> NH
grupo oxima	> NOH
grupo hidroxilo	— OH
grupo mercapto	— SH

se usan aunque en menor escala, reactivos que poseen:

grupo carboxilo	— COOH
grupo sulfónico	— SO ₃ H
grupo arsónico	— AsO ₃ H ₂

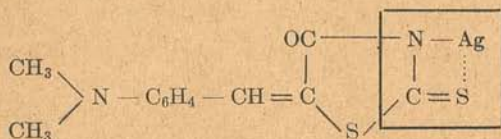
La segunda condición, es que el reactivo permita la formación de un ciclo que contenga el metal, generalmente unido por una unión electrovalente y otra coordinada (pueden existir también dos coordinadas o dos electrovalentes).

Podemos aceptar en forma general y teniendo en cuenta las limitaciones que nos impone la falta de un conocimiento exacto sobre este punto, que los ciclos más estables son los de seis miembros con dos dobles ligaduras, y los de cinco miembros sin dobles ligaduras y seis miembros con una doble ligadura.

Los ciclos más comunes son los de cinco y seis componentes y menos los que poseen cuatro, tres y siete.

Aplicaciones.— Como ejemplos de reactivos que conducen a la formación de complejos internos de las características anteriormente mencionadas, se pueden citar los siguientes:

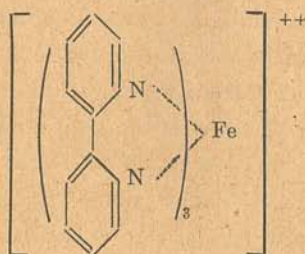
a) *Rodanina*.— p-dimetil amino benciliden-rodanina, produce en presencia de pequeñas cantidades de ión plata, precipitado o coloración roja de rodanato de plata



la plata forma parte de un ciclo de cuatro miembros con una doble ligadura ($\text{Ag} - \text{N} - \text{C} = \text{S}$), está unido al nitrógeno por ligadura común y al azufre por valencia coordinada.

Se efectúa en ensayo de acuerdo a la técnica: se humedece un papel de filtro en solución acetónica saturada del reactivo, secar y agregar una gota de la solución a investigar (medio neutro o ligeramente nítrico), la formación de una mancha roja revela reacción positiva. Interfieren mercurio, oro, paladio, platino y cobre cuproso.

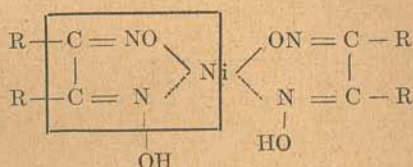
b) *α -dipiridilo*.— Forma con iones ferrosos un complejo rojizo, resistente a los ácidos minerales y a la oxidación por el aire, y aplicable bajo condiciones especificadas para la determinación colorimétrica.



El hierro forma parte de un ciclo de cinco átomos sin dobles ligaduras, configuración muy estable de acuerdo a la teoría de las tensiones de Baeyer.

Para efectuar la investigación cualitativa, se trata en una placa para toques, una o dos gotas de la solución a investigar (medio ligeramente clorhídrico) con una gota del reactivo (2 g. de $\alpha\alpha'$ -dipiridilo disueltos en 100 ml de HCl 0,1 N). El hierro férrico no reacciona.

c) Diversas oximas, entre otras la *dimetil glioxima* y la *α furil dioxima* producen con iones níquel en medio ligeramente amoniacal, precipitados rojos de fórmula general:

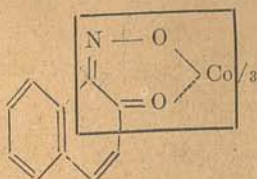


el níquel, entra en un ciclo de seis átomos y dos dobles ligaduras, (Ni — O — N = C — C = N). R es —CH₃ para la dimetilglioxima o —C₄H₃O para la α furildioxima.

Técnica. Colocar unas gotas de la solución problema (medio ligeramente amoniacal) en un microtubo y añadir pocas gotas de solución alcohólica al 10 % de α furildioxima, la formación de precipitado o coloración roja (según la cantidad presente) indica el níquel.

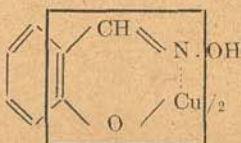
La concentración límite (C. L.) para la dimetilglioxima es de 1:300.000, en cambio para la α furildioxima es 1:6.000.000.

d) El α nitroso β naftol, conocido reactivo del cobalto, conduce a la formación de:



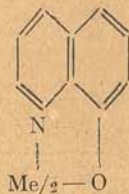
tipo de complejo interno en el cual el cobalto entra en un ciclo de seis átomos y dos dobles ligaduras ($\text{Co} - \text{O} - \text{N} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$); el cobalto se encuentra unido al oxígeno del nitrógeno por electrovalencia y al oxígeno del $> \text{CO}$ por valencia coordinada.

e) Sustancias como la *salicilaldoxima* a pesar de poseer en su molécula el grupo oxima, participa de las características del grupo hidroxilo; en presencia de iones cobre y en medio acético, una solución al 1% (1 g de salicilaldoxima disuelto en 5 ml de alcohol y más 95 ml de agua) produce un precipitado amarillo de cobre-salicilaldoxima, soluble en ácidos minerales.



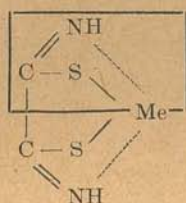
el ciclo que se forma es de seis miembros ($\text{Cu} - \text{O} - \text{C} = \text{C} - \text{N} = \text{O}$); el cobre sustituye al hidrógeno del hidroxilo y está unido al grupo oxima por valencia coordinada.

f) *8-hidroxiquinolina* (oxina) forma sales difícilmente solubles con diversos metales, precipita con aluminio en medio acético y acetato de sodio y ha sido propuesto con éxito para la determinación cuantitativa del magnesio, precipitándolo en soluciones amoniacales que no contengan demasiado oxalato de amonio; la fórmula general del complejo interno con metales bivalentes es:



La técnica para determinar cualitativamente el aluminio es: colocar en un microtubo 0,5-0,7 ml de la solución a investigar, se agrega una gota de ácido acético y unos cristales de acetato de sodio, se agita bien y se añade 0,1 ml del reactivo (solución al 2% de 8-hidroxiquinolina en ácido acético 2N), se agita y en presencia de aluminio se observa la formación de precipitado de aluminio-hidroxiquinolina:

g) *Acido rubeánico* (ditioxamida), una solución alcohólica al 1% produce con iones cobalto, níquel y cobre, precipitados amarillo parduzco, azul oscuro y verde negro respectivamente, de fórmula general:



el metal forma parte de un ciclo de cuatro miembros ($\text{Me} - \text{S} - \text{C} = \text{N}$). La reacción se ejecuta tocando con una gota de la solución a investigar un papel de filtro, se expone a los vapores de amoníaco y agregar una gota del reactivo, se obtienen en presencia de los iones cobalto, níquel o cobre, manchas con los colores indicados anteriormente.

Finalizamos, transcribiendo la siguiente opinión del Dr. A. Martini: « La química de los complejos, al demostrar, teórica y experimentalmente, la posibilidad de agrupar alrededor de los diferentes elementos o de las funciones orgánicas más diversas, dentro del campo de valencia respectivo, sistemas atómicos y moleculares, tan variables en número y en composición, dando lugar a la formación de innumerables combinaciones, muchas de las cuales estables y cristalizadas, ha contribuido y contribuye a dilatar notablemente el campo del microanálisis, dándose a la vez bases científicas seguras ».

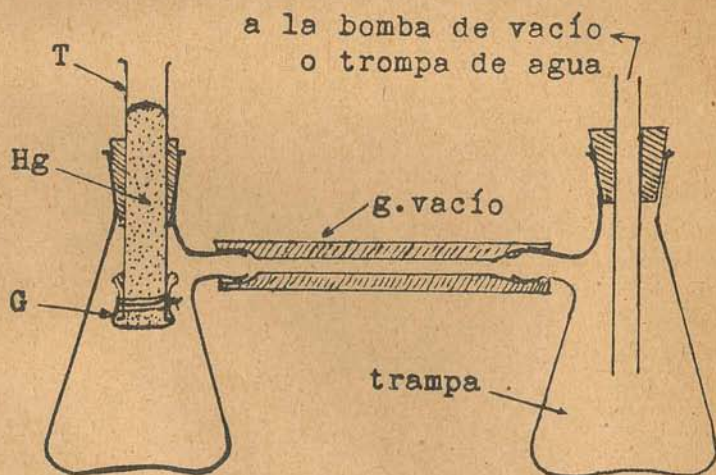
BIBLIOGRAFIA

- J. T. DOBBINS. — Semimicro qualitative analysis, (cap. XI), Wiley & Sons, 1943.
- F. FEIGL. — Specific and Special Reactions (cap. III), Elsevier 1940.
- A. MARTINI. — Las bases teóricas y experimentales de la microquímica. Univ. Litoral 1937.
- A. MARTINI. — Fundamentos y nuevas orientaciones del análisis microquímico. *Inst. Inv. Microquímicas*, T. IV, pág. 13, Rosario 1940.
- L. A. SARVER. — Grupos reactivos en reactivos orgánicos y su aplicación en el análisis orgánico. *Chemia*, N° 76, pág. 55.
- SCHWARZ. — The chemistry of the inorganic complex compounds, Wiley & Sons, 1922.
- J. A. VOGEL. — A text book of qualitative chemical analysis, Longmans 1941.

NOTAS UTILES PARA EL LABORATORIO

Dispositivo para filtrar mercurio al vacío con gamuza.

Cuando se quiere limpiar el mercurio para librarlo del óxido o partículas extrañas que le quitan el brillo especular, se apela al método clásico de hacerlo pasar por una gamuza retorciendo la misma. Este método tiene el inconveniente de no poder trabajar en forma continua cuando se manipula con gran cantidad de mercurio, exponiéndose a pérdidas accidentales del mismo por pasaje entre los pliegues que se forman al retorcer la gamuza.



La figura es por demás explicativa. *T*, es un tubo de ensayo Pyrex cuyo fondo ha sido abierto. Conviene de acuerdo a la cantidad a filtrar, sujetar mediante un buen tapón de corcho o goma perforado, que se ajusta en el extremo abierto y superior del tubo de ensayo, un embudo común o un embudo separador.

En el otro extremo común del tubo de ensayo se sujeta una gamuza mediante un piolín o alambre, evitando el reborde propio del tubo, que se salga.

El dispositivo funciona muy bien con una trompa de agua, aún filtrando por gamuza doble. El mercurio pasa en forma de una finísima lluvia, quedando tan sólo, cuando todo el Hg ha pasado, junto al óxido y partículas extrañas, una gota de aquél cuyo tamaño depende del diámetro del tubo utilizado.

Como se ve, se aprovecha casi totalmente el mercurio a filtrar no exponiéndose a pérdidas accidentales; se necesita un pedazo muy chico de gamuza efectuándose la operación de un modo rápido y seguro.

El método descrito puede que se encuentre en la bibliografía; no ha sido sacado de ella, es el producto de la necesidad del momento.

J. F. S.