

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

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

Administrador: LUIS J. LOPEZ FLEURY

En este número:

R. VANOSSI-A. S. CHIODIN: *Proyecto de reforma del plan de estudios del Doctorado en Química.*

V. DEULOFEU: *Proyecto de plan de estudios del Doctorado en Química.*

C. PRELAT: *El movimiento browniano en los coloides.*

A. RUPINI-R. E. LONGO: *Introducción al micro-análisis cualitativo.*

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 FARIÁS 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.

PROYECTO DE REFORMAS DEL PLAN DE ESTUDIOS DEL DOCTORADO EN QUÍMICA (*)

Los que suscriben, miembros de la Comisión para el Estudio de los Planes de Estudio del Doctorado en Química, consideran que existen actualmente, en la Escuela, deficiencias que impiden, aun con el plan actual, la obtención de suficiente rendimiento en la preparación de los egresados. Ellas se corregirían satisfaciendo dos necesidades fundamentales:

I) Existencia de Laboratorios, instalaciones y material que permitan desarrollar los programas prácticos y las Tesis con la amplitud y eficiencia requeridos por carreras universitarias y de la naturaleza eminentemente científico-experimental, como lo es la química.

II) Creación de mayor número de cargos de personal de laboratorio (algunos de dedicación exclusiva, o casi exclusiva), comenzando por aquéllos correspondientes a las materias fundamentales. Así se podrá aumentar el número de horas destinadas a las prácticas y se asegurará que cada alumno reciba, en permanente, la asistencia técnica-científica exigida para su formación de químico. Una tercera necesidad, universitariamente importante, se refiere a:

III) Promover, sobre la base de lo anterior (I y II), la investigación científica, y la aplicada que deriva de ella, apro-

(*) Informe presentado el 26 de octubre de 1944 al Interventor Delegado Arq. Carlos Mendióroz por los miembros de la Comisión Especial designada al efecto, doctores Reinaldo Vanossi y Alfredo S. Chiodín. "Planes de enseñanza y organización docente", Univ. Bs. As., F. C. E. F. y N.

vechando elementos humanos ya inclinados a esas manifestaciones y favoreciendo la formación de otros.

Cualquier tentativa, en lo que se refiere a métodos y planes de enseñanza, debe contemplar las exigencias indicadas; de lo contrario los resultados no estarán de acuerdo con las posibilidades escritas.

Se considera conveniente la creación de un título no académico, de «Licenciado en Química»; y la existencia de dos especialidades en el actual Doctorado: la Industrial y la de Laboratorio.

La Licenciatura se realizaría en cuatro años de estudios, correspondiéndoles las materias fundamentales del Doctorado y sin Tesis. El Doctorado requeriría dos años más y Tesis; en esos dos años se estudiarían algunas materias comunes y otras de especialización, según las dos ramas mencionadas.

La Licenciatura, dando una preparación teórico-práctica fundamental, permitiría satisfacer necesidades de la Industria y de los Laboratorios en general, donde a menudo no se necesita al especialista sino al que, con una sólida base, es capaz de asimilar fácilmente y adaptarse a una específica orientación. Por otra parte el menor tiempo requerido para la obtención del título permitiría a los egresados un desempeño profesional anticipado, respecto de lo que sucede actualmente.

El Doctorado, en su carácter académico, exigiría, en los dos años posteriores, estudios de amplitud e intensidad propios de su misma naturaleza y una Tesis en que se pueda demostrar la capacidad creadora del candidato. Este título habilitará para la inmediata investigación científica y técnica o para cargos directivos relacionados con estas disciplinas.

Las materias correspondientes a la Licenciatura, serían:

«Química Inorgánica e Introducción a la Química; Matemáticas (I Curso y II Curso); Química Orgánica (I Curso y II Curso); Química Analítica (dos cursos: cualitativa y cuan-

titativa); Física (I Curso y II Curso). Todas ellas correspondientes al actual Doctorado. Además: Química Industrial; Análisis Aplicados; Físico-Química y Mineralogía-Petrografía, que requerirían, salvo la última, ser dictadas en tal forma que permitiesen la adquisición de base suficiente, dentro de la amplitud necesaria (actualmente, para Doctorado, la Química Industrial se dicta en dos cursos; en cambio aquí sería necesario uno sólo de estudio general; la Físico-Química podría ser la que se dicta para Doctorado, en la parte básica, dejando otros aspectos más abstractos para este último; Análisis Aplicados sería una materia diferente, que abarcaría temas de las actuales: Bromatología y Análisis Industriales; Toxicología; Análisis Clínicos).

En resumen, cambiando la distribución de temas en Físico-Química, de modo de poder dictar una parte para todos y otra para los de Doctorado; y modificando los programas de los actuales dos cursos de Industrial, de modo que el primero correspondiese a todos y el segundo para Doctorado; sólo sería necesario la creación de la cátedra de Análisis Aplicados.

La distribución de las materias se haría de acuerdo con las horas experimentales que se les pudiesen adjudicar, lo cual está condicionado a los factores ya analizados.

Para Doctorado, como estudios comunes a las dos especialidades: Completar Físico-Química; un tercer curso de Física (el tercer curso actual).

Especialidad Laboratorio: Química Biológica; Análisis clínicos y Toxicología; Bromatología y Análisis Industriales; Microbiología.

Especialidad Industrial: Química Industrial; Termodinámica; Máquinas y Mecanismos.

Todas estas materias, que se dictan actualmente en la Facultad. Sin perjuicio de otras materias de especialidad (particularmente, en el terreno industrial), que en adelante se crea conveniente dictar; y de la exigencia de idiomas.

PROYECTO DE PLAN DE ESTUDIOS DEL DOCTORADO EN QUÍMICA ⁽¹⁾

El plan de estudios para el Doctorado en Química debe cambiarse periódicamente, por imperio de los progresos de la química y por el desarrollo que la misma adquiere en el país.

Todo plan debe pues considerar esos hechos; la situación creada por la extraordinaria evolución de esa ciencia en los últimos años, y en el orden nacional, las necesidades del país, la legislación profesional y la calidad de los aspirantes a cursar estos estudios.

No se ha de considerar la situación actual de la Facultad, pero convendrá señalar que todo plan resultará ineficaz, si no se dispone de los laboratorios y personal auxiliar necesario para desarrollarlo.

A nuestro juicio la evolución de la química, el desarrollo que ha adquirido en el país, y el gran número de aspirantes, hacen necesario crear la especialización una vez adquiridos los conocimientos básicos fundamentales.

Esta especialización debe considerarse una etapa superior de la enseñanza y por lo tanto el estudio debe dividirse en dos ciclos.

Un primer ciclo con las materias básicas, que conduzca a un título como « licenciado », « químico », etc. Dará los conocimientos necesarios para permitir a quien lo curse el desenvolvimiento en todas las tareas químicas que signifiquen una labor de rutina.

(1) Este proyecto acompañaba al informe anterior. "Planes de enseñanza y organización docente", Univ. Bs. As., F. C. E. F. y N.

Estas son fundamentalmente tareas de laboratorio analítico en un sentido amplio o de supervisión inmediata en plantas de fabricación.

En esta etapa debe haber también las materias necesarias para que los egresados no sufran ningún impedimento de orden legal, debido a la legislación profesional existente, para poder desarrollar sus tareas.

Finalmente, esta etapa debe considerarse que termina los estudios de quienes por su propia capacidad no han de poder desarrollar en su vida profesional otras tareas que las antes enunciadas.

La segunda etapa es de enseñanza superior y de especialización. En sus alumnos se preferirá la calidad a la cantidad. Debe por eso reglamentarse en forma meditada las condiciones de ingreso a la misma.

Los egresados, en la especialidad elegida, deben tener buena técnica de laboratorio, demostrar capacidad en la resolución de problemas y amplio conocimiento bibliográfico que les permitan actuar en el laboratorio o en la industria con capacidad directiva.

La tesis es indispensable para obtener el título de « Doctor » que acordará la segunda etapa.

Los trabajos prácticos en las materias de esta segunda etapa deberán ser motivo, si no de una reglamentación, por lo menos de un acuerdo entre los profesores, para evitar que sean simples repeticiones de métodos sin conocimiento de los principios básicos que los fundamentan. Debe exigirse por materias o grupos de materias la presentación de monografías, para formar el hábito de exponer y la búsqueda bibliográfica.

En todas las materias se tratará de estimular el empleo de bibliografía original.

Con estas premisas puede considerarse un plan adecuado para la primera etapa el siguiente:

PRIMERA ETAPA.

I Año.

Introducción a la Química y Química inorgánica.
(Podría llamarse: Química general e inorgánica).
Análisis matemático, 1er. curso.

II Año.

Química orgánica.
Química analítica cuantitativa.
Física 1er. curso.
Análisis matemático.

III Año.

Química analítica cuantitativa.
Física 2º curso.
Mineralogía y petrografía.

IV Año.

Química biológica.
Química industrial.
Brómatología y análisis industriales.
Físico-Química.

Consideraciones a los cursos de la I Etapa.

Análisis matemático I y II curso. — Se dejan tal cual existen en el plan anterior. Sería conveniente dedicar un Jefe de Trabajos Prácticos a la atención exclusiva de los alumnos de Química. Los Profesores de Física y Físico-Química deben ser consultados si de acuerdo a sus programas y experiencia los temas tratados en esos cursos cubren los conocimientos en matemáticas que deben tener sus alumnos. Si así no fuera deberán incluirse en los programas.

Introducción a la química y química inorgánica. — Queda como en la actualidad proponiéndose su cambio de nombre al más común: « Química general e inorgánico ».

Física I y II curso. — Quedan como en la actualidad.

Materias analíticas. — Química analítica cualitativa, química analítica cuantitativa, bromatología y análisis industriales. Quedan como en la actualidad.

Mineralogía y petrografía. — Quedan como en la actualidad pasando a III año.

Química orgánica. — Carabio fundamental. Se suprime el II curso de química orgánica que pasa a ser un curso superior de especialización. En este curso, se hará un revisión elemental de la química orgánica.

Química biológica. — Este curso será diferente del actualmente en cuarto año. Considerará la química biológica en forma elemental e incluirá nociones de análisis biológicos y bacteriología en su parte práctica principalmente. Se considerarán todos los temas pero sin hacer una discusión superior de los mismos; los análisis biológicos a considerar serán los más corrientes.

Físico Química. — Este curso será también diferente del actual que está en V año. Considerará los aspectos más generales de la físico química, reservando el profundizar ciertos temas o contemplarlos en sus aspectos superiores para el curso de Físico-Química que se dictará en los años de especialización.

Química Industrial. — Este curso considerará las operaciones industriales con carácter general y un grupo de industrias de arraigo en el país, encarando el estudio de las reacciones químicas y la descripción de las operaciones que tienen lugar en ellas.

SEGUNDA ETAPA (ESPECIALIZACIÓN).

La segunda etapa tendrá una duración de dos años, para ingresar a ella es necesario tener aprobadas todas las materias de la primera etapa. Esto es fundamental si se quiere tener alumnos que dispongan de tiempo para estudiar materias que deben tener un carácter superior.

En la actualidad creo que podrán considerarse especializaciones: a) una especialización industrial; b) una especialización científica.

A título puramente provisorio pueden formularse los siguientes planes de estudio para estas especializaciones:

I Año	I Año
<i>Industrial</i>	<i>Científica</i>
Física III curso común	Física III curso
Físico Química »	Físico Química
Química Industrial I	Química Orgánica
Materiales de construcción	Histología
II Año	II Año
Química Industrial II	Química Biológica
Fuentes de Riqueza Nacional	Química legal.
Microbiología (aspectos industriales)	Microbiología (aspectos biológicos y aplicados a la patología).

Consideraciones a los cursos de la II Etapa.

Física. — Comprende al llamado III curso actual. Es común a las dos especializaciones y debe continuarse dicho estudio por la importancia general que tienen los temas que en él se enseñan.

Físico Química II. — Es común a las dos especializaciones. Su conocimiento es necesario para la buena interpretación de muchos hechos, técnicas y métodos que se enseñan en las demás materias. Se considerarán los diversos temas con un criterio superior.

Microbiología. — Comprende una introducción general común con al especialización biológica, y como parte especial el estudio de gérmenes y procesos microbiológicos de aplicación industrial con un criterio amplio.

ESESIALIZACIÓN INDUSTRIAL:

Química Industrial I y II curso. — Semejantes a los que actualmente se dictan. Se considerarán los aspectos cuantitativos de la maquinaria y las operaciones industriales. Se llevarán a cabo cálculos de estequiometría industrial. Se tomarán en cuenta las industrias individuales en sus aspectos más variados, incluso el económico.

Materiales de Construcción. — Se puede tomar como base el curso que se dicta actualmente a los alumnos de Ingeniería Industrial. Convendrá incorporar al mismo, el material propio de la industria química.

Fuentes de riqueza nacional. — Se tomará como base el curso de Geografía económica y fuentes de riqueza nacional que se dicta a los alumnos de Ingeniería Industrial en cuarto año. Estos conocimientos son absolutamente indispensables para el químico que desea trabajar en la industria con una aspiración directiva.

ESESIALIZACIÓN CIENTÍFICA:

Química orgánica. — En este curso de carácter superior se considerarán temas determinados de química orgánica algunos de los cuales pueden variar anualmente.

Histología. — Corresponde a temas incluidos en el curso de Zoología (Embriología e Histología) que se dicta a los alumnos del Doctorado en Ciencias Naturales.

Este conocimiento resultará de importancia para quienes deseen dedicarse a estudios y trabajos de química en su aplicación al hombre y animales.

Química Biológica. — En este curso se considerarán aspectos de la Química Biológica con su carácter superior.

Sus trabajos prácticos implicarán el manejo de aparatos y empleo de técnicas que por su dificultad recién pueden enseñarse en este curso.

Los trabajos prácticos comprenderán también una parte de aquellos que hoy se realizan en Análisis Biológicos, eligiéndolos de acuerdo al criterio anterior.

Química legal. — No sufre alteraciones respecto a la Química legal y toxicología actuales.

Microbiología. — Comprende la introducción común con la que se enseñará en la especialidad industrial y como parte especial el estudio de los aspectos biológicos y los aplicados a la patología animal con un criterio amplio.

CONSIDERACIONES FINALES

En el plan formulado anteriormente no se han considerado los detalles, llamando detalles las horas a dedicar a cada curso, la distribución de tópicos en los programas, o el título que se otorgará a quienes cumplan la primera etapa.

Creemos sin embargo que llena un aspecto importante. Permite alejarse de la Facultad con un título que los habilita para la vida profesional a quienes llevados a estudiar química en la creencia que se trata de una carrera fácil porque es corta y que suponen descriptiva, se encuentran con varias materias superiores.

Quiénes hemos tenido oportunidad de iniciar ex-alumnos en trabajos de tesis hemos comprobado que son más numerosos de lo que generalmente se piensa, los que capaces de adquirir una técnica, no tienen capacidad para solucionar problemas, por razones que sería muy largo discutir.

Estos alumnos llegados a tercero o cuarto año de la carrera, hacen entonces un esfuerzo para continuarla y no perder totalmente el tiempo empleado en los primeros cursos. Recibidos, su vida profesional se reduce a aplicar una habilidad manual, que prácticamente todos pueden adquirir, a tareas de laboratorio o si no al control de fabricación, en ambos casos, en base a especificaciones precisas.

No está justificado el tiempo que pierden y el dinero que ellos y la Facultad invierten en seguir ciertos cursos superiores, que no les reportan ninguna utilidad.

En cuanto a las especializaciones, las dos mencionadas no son excluyentes de otras que podrían crearse. Se ha tomado como base, por representar actualmente dos grandes campos de actuación.

Aun las materias incluídas en ellas son susceptibles de modificación y puede también pensarse en establecer grupos de materias optativas.

Finalmente, en su aspecto económico, estas modificaciones no implican sino la creación de dos nuevos cursos, uno de Físico-Química y otro de Química Industrial.

Los demás cursos pueden ser fácilmente dictados por los profesores actuales, si éstos, convencidos de la bondad de los mismos, preparan nuevos programas y nuevos planes para sus clases, para lo cual están plenamente capacitados.

Carlos Prelat

(Cátedra de Fisicoquímica)

EL MOVIMIENTO BROWNIANO EN LOS COLOIDES

En el año 1828 el botánico inglés Robert Brown publicó en el *Philosophical Magazine* una memoria en la que describía una observación interesante hecha por él: cuando se miraban al microscopio los granos de polen de la *Clarkia pulchella*, suspendidos en agua, se veía que se hallaban dotados de movimientos desordenados de vaivén continuo que daban la impresión de movimientos debidos a seres vivos. Esta primera hipótesis, es decir la que asignaba esos movimientos a la vida, fué desechada en virtud de experiencias posteriores en las cuales Brown obtuvo también ese movimiento, llamado más tarde browniano, con partículas no dotadas de vida, siempre que se cumpliese la condición de que las mismas fuesen lo suficientemente pequeñas. Como materiales privados de vida, usó Brown, en estas experiencias, residuos de plantas que se hallaban en herbarios desde hacía mucho tiempo, carbón obtenido mediante la combustión de las mismas, ámbar (resina fósil) finamente pulverizado, y finalmente lo que le pareció « más privado de vida »: un trozo pulverizado de una esfinge egipcia.

En el transcurso del siglo XIX el interés despertado por el descubrimiento de Brown se tradujo en algunos estudios, especialmente los de Wiener (1863), Exner (1897) y Gouy (1888), que tenían por objeto investigar si el movimiento browniano dependía o no de algunas causas de las que « a priori » se podía pensar que dependiese: vibraciones mecá-

nicas del sistema en el que se produce, distribución no uniforme de la temperatura, tensión superficial, fuerzas eléctricas, etc. El resultado de estos estudios fué negativo y como ya en esa época había adquirido todo su vigor el desarrollo de la teoría cinética de la materia, se pensó que la causa del movimiento browniano debía buscarse en la no anulación total de los impulsos que en un instante recibe la partícula en virtud de los choques de las moléculas del medio circundante.

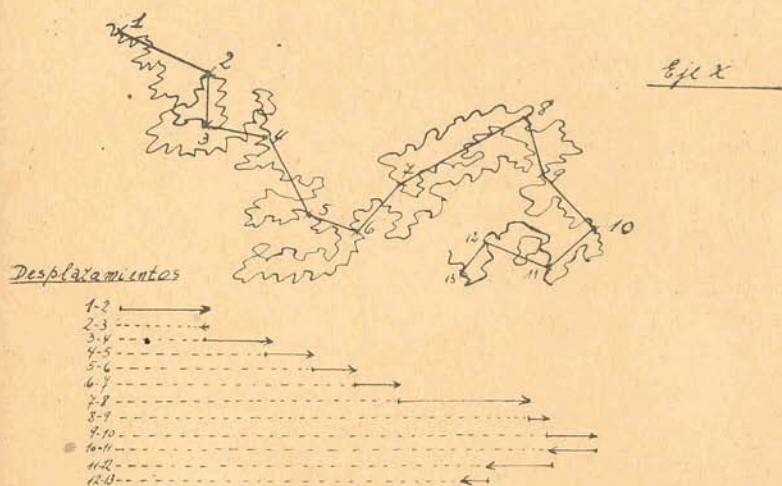
En el año 1904 Zsigmondy observó mediante el ultramicroscopio, de reciente invención, el movimiento browniano de las partículas de un sol de oro que comparó con los de « los mosquitos de un enjambre observados en un rayo de sol ». La diferencia más importante entre los movimientos observados por Zsigmondy y los descubiertos por Brown, casi un siglo antes, es de orden cuantitativo. En efecto, las partículas de Brown son microscópicas y sus movimientos relativamente lentos, mientras que las micelas del sol de oro son ultramicroscópicas y sus movimientos extremadamente rápidos. Este descubrimiento del movimiento browniano en los coloides reavivó el interés en el estudio del mismo, pues se vió inmediatamente que ofrecía grandes posibilidades. Se mantuvo la hipótesis de la teoría cinética, según la cual, en definitiva, el movimiento browniano no es otra cosa que el movimiento de agitación molecular que le corresponde a esas « moléculas gigantes » y que toda diferencia entre dicho movimiento y el de una molécula común es debida sólo a que la micela es de tamaño mucho mayor que la molécula. Este particular punto de vista ofrecía un medio de visualizar y estudiar de cerca, de un modo directo, algunos aspectos de la teoría cinética. También ofrecía el estudio del movimiento browniano la posibilidad de interpretar mecánicamente algunos procesos moleculares como la difusión, presión osmótica, etc. Las esperanzas no se vieron defraudadas, pues, merced a trabajos teóricos y experimentales numerosísimos, entre los cuales se destacan los del propio Zsigmondy, los de von Smoluchowski, Svedberg, Seelis, de Broglie, Perrin, Einstein, Lagevin y Millikan, se ha hecho del movimiento browniano un fenómeno

que ha permitido realizar, además de las comprobaciones mencionadas, la determinación del número de Avogadro, diámetro de las partículas coloidales, estudios críticos respecto de las limitaciones y significado profundo del Segundo Principio de la Termodinámica y una confirmación amplia y completa de la teoría de las probabilidades.

Para todo esto es necesario, como primer paso, poder calcular la velocidad de una partícula dotada de movimiento browniano, pues según la teoría cinética, la energía cinética media de las micelas es igual a la de las moléculas y para poder calcular la energía cinética de las micelas es menester conocer la velocidad de las mismas. Un primer cálculo demostró que el movimiento browniano de partículas de tamaños del orden del de las coloidales, en condiciones ordinarias, era tal, que su trayectoria cambiaba de dirección 10^{20} veces por segundo. Resulta de esto que es completamente imposible toda determinación directa de la distancia recorrida por una partícula en un tiempo dado medible, y eso es imposible, aún con el auxilio de cualquier técnica fotográfica. En la figura adjunta se ve una imagen del movimiento browniano. Por este motivo Einstein y von Smoluchowski encararon el problema desde otro punto de vista. En primer lugar la trayectoria observada, por ejemplo la que une los puntos numerados de la figura adjunta no es la real, sino la «proyección» de ésta sobre el plano que se enfoca cuando se hace la observación. En efecto, la partícula observada sólo se ve en las posiciones 1, 2, 3, . . . 13, que están en el plano enfocado y la trayectoria que une esos puntos no es la real, sino la que «vemos», en virtud de la objetivación y localización que hacemos de las sensaciones, de acuerdo con las propiedades de nuestros órganos de percepción.

Si observamos la partícula a intervalos de tiempo τ , iguales entre sí, y proyectamos las sucesivas posiciones sobre un eje x , tendremos que las diferencias entre valores sucesivos de la coordenada x , así obtenidos, nos miden los desplazamientos de la partícula según ese eje a intervalos τ , independientemente del movimiento real de la partícula en ese

mismo intervalo. Einstein ha encontrado una relación entre un « promedio » de estos desplazamientos y algunas propiedades del medio, de la partícula y de constantes universales. El objeto del presente artículo, al que puede llamarse *Una Lección de Físicoquímica*, es precisamente el de exponer una deducción debida a Langevin de la fórmula de Einstein para el movimiento browniano.



Trayectoria de un movimiento browniano y sus desplazamientos según el eje x.

Según se sabe, la energía cinética de traslación de una molécula en un gas está dada por:

$$E_c = \frac{1}{2} m \bar{c}^2 = \frac{3}{2} k T \quad [1](*)$$

siendo m la masa de la molécula, \bar{c} la velocidad cuadrática media (ver ley de distribución de velocidades de Maxwell, pa-

(*) Es interesante hacer notar que en los sistemas coloidales se pueden aplicar con más aproximación que en muchos otros, las leyes de los gases ideales, pues la "concentración" de las micelas (unidades cinéticas) es comparativamente pequeña, es decir, en la unidad de volumen hay un número de partículas coloidales mucho menor que el que hay de moléculas en los gases y en las soluciones líquidas en condiciones ordinarias. Siendo, pues, grandes las distancias medias entre las partículas del sistema coloidal, se tiene la condición en la cual son aplicables con mayor aproximación las leyes "ideales".

ra el cálculo de \bar{c} , k la constante de Boltzmann ($k = R/N_A$; $R =$ constante universal de los gases y $N_A =$ número de Avogadro). Einstein supone válida esta ecuación para las partículas coloidales (ver nota de pie de página) y además que si el movimiento se proyecta sobre un eje x la velocidad del movimiento proyectado $\left(\frac{\overline{dx}}{dt}\right)$ será tal que se tenga:

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{\overline{dx}}{dt} \right)^2 = \frac{1}{3} E_c = \frac{1}{2} k T \quad [2]$$

siendo, ahora, m , la masa de la micela, E_c su energía cinética total de traslación y simbolizando la raya sobre la derivada, el valor medio. La fórmula [2] equivale a suponer que la energía cinética de traslación es la misma sobre cada uno de tres ejes cartesianos ortogonales cualesquiera. Esto sólo es válido para un núcleo muy grande de observaciones.

Supuesto que el movimiento browniano se debe al choque de las moléculas del medio con la micela, para estudiarlo necesitamos conocer el valor, en un instante dado, de X , la componente según el eje x de la fuerza resultante de los choques moleculares contra la micela y la resistencia que el medio ofrece al movimiento de la misma. Según la ley de Stokes esta resistencia es una fuerza igual a Kv , siendo K (*) una constante que depende del medio y del tamaño de la micela y v la velocidad de la misma.

(*) Según los estudios de Millikan sobre la ley de Stokes, esta K no tiene la expresión dada por el propio Stokes sino en el caso límite en el que la partícula tiene un tamaño muy grande respecto del camino libre medio de las moléculas. La expresión general de esta K según el propio Millikan es $K = 6\pi\eta a \left(1 + A \frac{l}{a}\right)^{-1}$ siendo η la viscosidad del medio, a el radio de la partícula, l el camino libre medio y A una constante cuyo significado es el del coeficiente del primer término de una función $f\left(\frac{l}{a}\right) = A \frac{l}{a} + B \left(\frac{l}{a}\right)^2 + \dots$ utilizada en la corrección de la ley de Stokes. Como se ve, la fórmula de Millikan conduce a la ley de Stokes para $\frac{l}{a} \rightarrow 0$, circunstancia que se realiza en el caso de líquidos y gases comprimidos.

Con la notación introducida, la Dinámica nos permite escribir para el movimiento de la partícula que estamos considerando:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -K \frac{dx}{dt} + X \quad [3]$$

Esto es: la fuerza que actúa sobre la partícula, según el eje x (segundo miembro) es igual a la masa de la partícula por la aceleración según el mismo eje. Multiplicamos ahora la ecuación [3] por x :

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} = -K x \frac{dx}{dt} + Xx \quad [4]$$

pero

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 (x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

y

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}$$

(Estas igualdades pueden comprobarse fácilmente por derivación). Introduciendo estas igualdades en [4] tenemos:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 (x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{K}{2} \frac{d(x^2)}{dt} + Xx \quad [5]$$

El objeto de este artificio es el de introducir los cuadrados de x y de $\frac{dx}{dt}$ pues lo que interesa son los desplazamientos según x en valor absoluto, sin sus signos.

Consideramos a continuación el valor medio obtenido aplicando la ecuación [5] en un instante dado a un gran número N de partículas. El término:

$$\overline{Xx} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} X_i x_i}{N}$$

se anula si N es suficientemente grande, pues a cada valor $X_i x_i$ corresponderá otro igual en valor absoluto; pero de signo contrario. Llamamos z al valor $\frac{d\bar{x}^2}{dt}$ siendo \bar{x}^2 el valor cuadrático medio de un gran número (N) de x^2 . Sustituímos además $m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$ por kT de acuerdo con la ecuación [2]. Con esto, la ecuación [5] se transforma para n partículas, siendo N muy grande) en

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} - kT = - \frac{Kz}{2} \quad [6]$$

Separando variables se obtiene:

$$\frac{dz}{\left(z - \frac{2kT}{K} \right)} = - \frac{K}{m} dt \quad [7](*)$$

que integrada entre 0 y τ nos da:

$$z = \frac{2kT}{K} + Ce^{-\frac{K}{m}\tau} \quad [8]$$

siendo $C = z_0 - \frac{2kT}{K}$, una constante proveniente de la in-

tegración donde z_0 es el valor de $\frac{d(\bar{x}^2)}{dt}$ en el instante $t = 0$.

Como se ve C tiene un valor finito. Ahora bien, siendo C finito, el segundo término del segundo miembro de [8] es despreciable frente al primero en el caso de partículas de radios del orden de los de aquéllas que presentan movimiento browniano. En efecto, teniendo en cuenta el significado de K resulta para partículas cuyos radios son del orden de los de las micelas, valores de $\frac{m}{K}$ inferiores a 10^{-5} . Tomando τ mayor que 10^{-5} seg, el valor de todo el término tiende rápidamente a cero, pues se trata de fracciones cuyo denominador es superior a 10^{10} .

(*) La integral general de [7] es inmediata.

Con lo que acabamos de decir la ecuación [8] adquiere la forma:

$$z = \frac{2 k T}{K} \quad [9]$$

o volviendo al significado de z y teniendo en cuenta que

$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$\frac{d\bar{x}^2}{dt} = \frac{2 RT}{N_A K} \quad [10]$$

Si ahora representamos por $\Delta\bar{x}^2$ el cambio del valor \bar{x}^2 en el tiempo τ tenemos:

$$\Delta\bar{x}^2 = \frac{N_A K}{2 RT} \tau \quad \frac{2 RT}{N_A K} \tau \quad [11]$$

Si introducimos:

$$K = 6 \pi \eta a$$

esto es, el valor de K de la ley de Stokes $\left(\frac{l}{a} \rightarrow 0\right)$ se tiene:

$$\Delta\bar{x}^2 = \frac{RT}{3 \pi \eta a N_A} \tau \quad [12]$$

La ecuación de Einstein en sus formas [11] o [12], o en otras de ellas derivadas, se cita y aplica a diversos problemas referentes a sistemas coloidales, considerados en todos los libros de Físicoquímica o en los especiales sobre coloides. El significado de esas fórmulas, de acuerdo con su deducción, es el siguiente: Si pudiésemos observar los desplazamientos x , de un número grande de partículas iguales en el tiempo τ y luego elevásemos al cuadrado esos desplazamientos obteniendo a continuación el promedio de esos cuadrados, dicho promedio sería el dado por [11] ó [12]. Pero resulta lo mismo observar sucesivos desplazamientos numerosos de una partícula para intervalos de tiempo τ y promediar sus cuadrados. Este último

procedimiento es el que se utiliza, pues el primero supone una identidad (difícil de realizar y comprobar) de un gran número de partículas.

La técnica usual consiste en fotografiar de un modo automático una partícula coloidal a intervalos de tiempo, τ , iguales entre sí, medir los desplazamientos respecto de un eje, cuadrarlos y obtener la media. La fórmula de Einstein ha sido ampliamente confirmada por las experiencias. Sus aplicaciones pueden verse en cualquier texto de Físicoquímica.

INTRODUCCION AL MICROANALISIS CUALITATIVO

RESEÑA HISTÓRICA

Es realmente sorprendente el hecho de que una ciencia como el microanálisis, relativamente poco conocida hasta hace unos años, haya introducido sus métodos de análisis en los laboratorios en una forma tan amplia en un breve lapso de tiempo. Muchos son los factores que permitirían explicar este interrogante; pero posiblemente el principio de «economía de la ciencia» como lo admite Emich en el prólogo de su obra «Tratado de Microquímica» haya sido el más importante.

De acuerdo a este principio el logro de un fin se realiza siempre procurando un mínimo de desgaste de energía, de material, de tiempo y de trabajo mental; precisamente son estas las condiciones que reúnen las técnicas microanalíticas y debemos también tener en cuenta como dice Van Nieuwenburg que «hay una tendencia espontánea al microestilo por que es mejor, más rápido, más seguro y más elegante».

El microanálisis no es una disciplina relativamente moderna; las primeras experiencias fueron realizadas alrededor de 1870 por Behrens, considerado con razón, su fundador; en esa época él era ayudante del mineralogista alemán Zirkel y por indicación de este último hizo actuar cloruro de amonio y sal de fósforo sobre el producto del ataque ácido de una roca magnesífera con el fin de provocar la formación de combinaciones cristalizadas características, obteniendo los cristales típicos de fosfato amónico magnésico (cristales hemimorfos, rómbicos).

Lentamente al comienzo, las técnicas, las reacciones, los reactivos, se fueron multiplicando por obra de unos pocos químicos y entre otros precursores podemos citar los nombres de: Raspail, Schoorl, Boricky, Streng, Lehmann, etc. Pero lo que dió un gran impulso fué la formación de dos grandes centros de investigaciones dirigidos por Behrens y Emich (ambos ya desaparecidos). El primero en Delft (Holanda) y el segundo en Graz (Austria).

Behrens aparte de ser considerado como uno de los iniciadores, fué un trabajador incansable, ideando métodos de trabajo, reacciones y separaciones; no sólo en el campo inorgánico sino también en el orgánico, tanto en cuali como en cuantitativa.

En lo que respecta a Emich, su producción científica es considerable y abarca un período de casi 50 años; es el autor de varias obras ya clásicas como el «Lehrbuch der Mikrochemie» (1ª edición, 1911), Mikrochemisches Praktikum, etc.

En Estados Unidos también se crearon diversos centros de investigación, dirigidos entre otros por Benedetti-Pichler, Niederl, Whitmore, Monin-Chamot, etc.

El año 1909 marca la fecha de la iniciación del microanálisis orgánico cuantitativo, que estaría llamado a tener la extraordinaria importancia actual.

Es conocido el hecho de que Pregl profesor de Química Médica de la Universidad de Graz, habiendo conseguido aislar en sus trabajos sobre los ácidos biliares una pequeña cantidad de material, se vió en la necesidad de repetir sus experiencias para obtener mayor cantidad del producto o adaptar los métodos conocidos al trabajo en pequeña escala, pero estimulado ante el éxito de su colega Emich en el campo inorgánico, se decidió por lo último adaptando las técnicas del macroanálisis con resultados realmente inesperados.

Pregl y su escuela llegaron a mejorar y afinar de tal modo sus técnicas que éstas se han impuesto en todos los laboratorios y el reconocimiento científico le fué dado a su iniciador al otorgársele el premio Nobel de Química de 1923.

Pero hasta hace alrededor de unos 20 años la identificación

de una sustancia se realizaba transformándola en un compuesto « simple o complejo », « inorgánico u orgánico » pero fácilmente identificable por medio de sus caracteres cristalográficos, geométricos y ópticos.

Generalmente los productos más convenientes eran sales y se podía utilizar cualquier reacción siempre que condujera a un producto final poco soluble y de forma cristalina bien definida. Las reacciones más utilizadas eran de las llamadas de doble descomposición.

Naturalmente que para estas técnicas había que disponer de un microscopio y de sus accesorios de polarización y poseer el operador un conocimiento bastante amplio de cristalografía, y si bien es cierto que una reacción microscópica realizada con todo cuidado da productos que como dice Mason tienen el nombre escrito sobre ellos, la dificultad reside en saber leer dicho nombre.

En estos últimos años Feigl, Gutzeit, Nieuwenburg y sus escuelas, han venido desarrollando una nueva técnica basada en reacciones al toque y a la gota (spots tests) que ha sido acogida con verdadera entusiasmo por muchos analistas y tiene ya vasta aplicación tanto en el análisis corriente como en el microanálisis; una autoridad de la talla de Emich lo ha llamado el « análisis cualitativo del futuro », con lo que se puede apreciar las posibilidades que encierra y Feigl recibió en 1931 el premio Pregl instituido al mejor trabajo en microquímica. Generalmente el adelanto de la microquímica ha corrido parejo con la invención de nuevos y más sensibles instrumentos (el caso de la microbalanza es uno de ellos ⁽¹⁾). En las reacciones por gotas lo que ha habido de nuevo es la técnica y los reactivos, en gran parte orgánicos; la aparición de ellos ha significado más rapidez, más facilidad para realizar las reacciones, sin perder seguridad y sensibilidad, no siendo necesario el uso de instrumentos costosos para observar el resultado de una reacción. No debe sin embargo creerse que la supresión del microscopio en un determinado campo del análisis microquímico signifique el abandono de este instru-

(1) Modelo primitivo de Nernst de 1903 y Kuhlmann en 1920.

mento en análisis; su uso continúa siendo tan importante como antes y en todo lo que se refiera a reacciones sobre portaobjetos, a reacciones de identificación en capilares de vidrio, al empleo de filamentos reactivos y en todo el dominio de la microscopía química, se necesitará de él. Solamente se ha querido señalar el hecho de que ya es posible la ejecución de un análisis microquímico cualitativo sin necesidad de recurrir a su ayuda.

Entre las más recientes técnicas podemos citar los fenómenos de fluorescencia aplicados al microanálisis, mediante el microscopio de fluorescencia de Haitinger y los métodos polarográficos cuyo iniciador es Heyrovsky.

En lo que respecta a nuestro país, los primeros trabajos fueron publicados hace unos 20 años por el malogrado Dr. A. Martini⁽²⁾ y por el Dr. Herrero Ducloux⁽³⁾ entre otros y existe desde 1937 en Rosario un Instituto de Investigaciones Microquímicas, el primero en Sudamérica en la especialidad, dirigido desde su fundación en 1937 hasta su fallecimiento ocurrido en Abril 1943, por Ardoino Martini.

Finalmente, queremos señalar el hecho, indicado por el profesor Niederl en una estadística, que los ocho trabajos que existían en 1890 sobre microquímica, se habían convertido en el año 1934 en más de 2000 y actualmente en muchos millares.

VENTAJAS Y OBJECIONES

Estos métodos presentan ventajas importantes sobre los comunes, algunas de las cuales son bien conocidas y evidentes, mientras que el valor de las otras no se ha apreciado aun debidamente. Se refieren dichas ventajas a los factores tiempo, economía, cantidad de muestra, seguridad y salubridad.

Compréndese que el factor tiempo debe disminuir considerablemente cuando se trabaja en pequeña escala y que las

(2) MARTINI-SCHAMIS. — Nuevo método para el reconocimiento microquímico de los cationes más comunes en las mezclas complejas. 1er. Congreso Sudamericana de Química. Pág. 427.

(3) HERRERO DUCLoux. — Nota sobre el empleo del cloruro césico. *Anal. Asoc. Quím. Arg.* T. IX, N° 44.

operaciones que en macroquímica duran horas requieren en cambio sólo pocos minutos; p. ej., la evaporación de 1 ml de líquido para insolubilizar sílice es operación rápida que dura escasos minutos; así también existe una gran ventaja en el tiempo necesario para una disgregación o el ataque a una aleación en macroescala comparándola cuando trabajamos con una cantidad de material de 20 ó 25 veces menor. En análisis orgánico una microcombustión insume mucho menos tiempo que una combustión común y lo mismo es cierto para multitud de otras operaciones. Este sólo hecho permite realizar en el mismo tiempo que antes se dedicaba a un análisis u operación, 3 ó 4, aumentando así el rendimiento del trabajo lo cual es de mucho valor cuando con él se controla un proceso industrial o el curso de una operación. Puede también apreciarse que cuando el valor de un trabajo depende de un número grande de determinaciones la microescala permite obtener en tiempos iguales una cantidad de datos mucho mayor y en general con la misma exactitud. Como dato ilustrativo es conveniente recordar que Engelder ha obtenido con alumnos principiantes en análisis cualitativo, una reducción de tiempo notable en la resolución de muestras, que llegó en muchos casos a la quinta parte del que ordinariamente se necesitaba para el mismo trabajo en macroanálisis; su micromarcha analítica fué ensayada simultáneamente por dos grupos de alumnos con buenos resultados, pues muestras con 5 ó 6 componentes eran resueltas en 1 hora y el porcentaje de estos correctamente identificados fué de un 85 %. Observación análoga hace van Nieuwenburg, quien ha logrado reducir a la mitad el tiempo que sus alumnos emplean en resolver una muestra trabajando en escala semimicroquímica. Insistiendo sobre este factor puede apreciarse que desde el punto de vista de la enseñanza tiene gran importancia, pues si un alumno puede hacer trabajando en microescala, trabajos análogos a los que se realiza con los métodos comunes pero en un tiempo mucho menor, dedúcese que podrá tratar más tópicos en un plazo determinado. Así Hjort y Woodward de la Universidad de Pittsburg manifiestan que sus alumnos hacen en el curso de

un semestre la misma cantidad de trabajos que en macroquímica lleva dos semestres de clase, en realidad les queda un semestre libre que dedican a ampliar conocimientos acerca de otros temas: ellos han ensayado el trabajo microquímico con distintos grupos de estudiantes durante tres años y afirman como resultado de sus observaciones que el microanálisis no impide o incapacita al alumno para trabajar con aparatos grandes, pues era esta una objeción que a menudo se les formulaba. Lo comprobaron con un grupo de alumnos entrenados en micrométodos, los cuales al ser puestos a trabajar en macro-escala no demostraron ninguna inferioridad con respecto a compañeros que habían efectuado sus ejercicios en la forma ordinaria. Estos profesores se manifiestan satisfechos de los resultados obtenidos y expresan que una de las principales ventajas conseguidas ha sido la de que se desarrollara en sus alumnos la costumbre de una observación más atenta y cuidadosa de los fenómenos estudiados. El factor económico es también muy importante y su valía se aprecia más cuando se considera no el trabajo de un solo individuo sino el de todo un laboratorio. Salvo alguna que otra excepción todos los aparatos empleados no son sino miniaturas de los que se emplean en macroanálisis y su costo es bastante menor, lo cual permite p. ej., que cada alumno tenga un equipo completo de crisoles, cápsulas, espátulas y agujas de platino. Puede decirse que solamente el trabajo microquímico más refinado es el que requiere aparatos e instrumentos de precio; pero para un curso común lo único caro es el microscopio.

El gasto de reactivos es mucho menor y ello permite poseer en el estante reactivos raros y valiosos. Buena parte del material de vidrio necesario lo puede hacer el mismo operador.

También se puede señalar como otra ventaja, la de poder trabajar casi permanentemente sentado; la de estar en una atmósfera prácticamente libre de gases y vapores tan comunes cuando se trabaja en macroanálisis; dada la pequeña cantidad de hidrógeno sulfurado que se emplea en una micromarcha, este gas ya no representará un problema molesto en los laboratorios. La seguridad personal resulta favorecida en cierta

clase de trabajos, como lo hace notar Riesenfeld y Schwab en la investigación de sustancias explosivas; con micrométodos pueden controlarse o investigarse sustancias «cuya peligrosidad ha hecho retroceder hasta ahora a quien quería estudiarlas».

En fin, y ello ha resultado ser de capital importancia, el micrométodo se impone por virtud propia en todos aquellos casos en que la muestra es muy pequeña, en el estudio de sustancias muy caras o aisladas a costa de mucho trabajo, o para conocer la composición sin perjuicio visible para el objeto en estudio (casos de obras de arte), etc.

La exactitud que se puede conseguir con estos métodos es en general igual a la que se obtiene con los comunes, y casos en los cuales es superior. Varios ejemplos ilustrarán mejor al respecto. Con pocos miligramos de sustancia se ha podido determinar carbono e hidrógeno con una diferencia del porcentaje teórico igual al 0,2 %. Con una muestra de 17 mg se ha determinado peso molecular, punto de fusión y de ebullición, carbono, hidrógeno, azufre, halógenos y radicales metoxilo y etoxilo. El sodio ha sido determinado en muestra de 0,3 mg y el nitrógeno en muestra de 0,8 mg con poca diferencia del valor teórico. El aluminio en muestras que contenían de 0,1 a 0,6 mg de óxido ha sido dosado con un error de 0,05 % y el níquel con un error de 0,1 %, y así para otros metales.

En análisis cualitativo el límite inferior que puede imponerse a la muestra es de que ella no contenga la sustancia a investigarse en cantidad inferior a la que corresponde al límite de identificación de la reacción que se use. Con la aplicación del micromanipulador no es en realidad necesario que la muestra sea directamente visible; si ella puede ser vista con ayuda del microscopio existe probabilidad de que sea analizada.

En general, pues, y descartando los casos extremos, puede afirmarse que en microanálisis cuantitativo se emplean normalmente varios miligramos de sustancia inicial (muestra), los cuales producen también varios miligramos de la forma

determinada final. Sería conveniente que la precisión fuera la misma aun en el caso de que la cantidad de sustancia original variara dentro de límites amplios; un ejemplo de esto lo ofrece la determinación espectroscópica del potasio, litio y otros elementos hecha por Lundegardh, obteniendo una precisión del 5 % con cantidades iniciales de sustancia que variaban entre 1 y 2 mg y 0,001 mg.

Se ha objetado que muestras tan pequeñas pueden fácilmente originar errores imputables a la muestra misma, puesto que ésta no podría representar suficientemente la composición media de la sustancia; esta objeción no se refiere al caso de los líquidos o gases sino al de materiales sólidos no homogéneos los cuales deban ser pulverizados. Benedetti-Pichler y Baule estudiaron este punto tanto matemática como experimentalmente, y llegaron a la conclusión de que puede obtenerse una muestra uniforme empleando pocos miligramos de sustancia, siempre que se haya hecho una mezcla completa del material y que las partículas no tengan un diámetro superior a 0,002 mm, es decir que aun puede emplearse un grado de pulverización relativamente grosero.

LA MUESTRA Y LAS UNIDADES EN MICROANÁLISIS

El microanálisis tiene por objeto la resolución de problemas de orden analítico a partir de pequeñas cantidades de muestra.

En lo que se refiere a qué cantidad de muestra debe utilizarse, varía de acuerdo a los autores y a las técnicas propuestas; Dobbins comienza su marcha de cationes con un volumen de 0,25 ml y llega a un volumen máximo de 2,5 ml; Engelder trabaja con 1 ml.

Generalmente se admite que el término microanálisis debe restringirse a métodos en los cuales se trabaja como máximo con 10 mg de sustancia y si se trata de análisis cuantitativo que necesite el empleo de una microbalanza. Cuando el peso de la muestra se acerca a 50 mg se les denomina semimicroanálisis y se puede utilizar una balanza común pero sensible.

Trabajando con tan pequeñas cantidades, las unidades mg o ml son ya, grandes y se utilizan la millonésima parte del gramo o gamma (γ) y la millonésima parte del ml o lambda (λ); la unidad de longitud utilizada es la milésima parte del milímetro o (μ). Las mediciones son raras en microscopía química, generalmente los cristales se designan en forma convencional: grandes, medianos y chicos.

Emich ha propuesto denominar a estos métodos de acuerdo a la cantidad de sustancia que se usa, indicando su orden de magnitud con respecto al gramo, p. ej.: un método que emplee 1 mg sería del orden 10^{-3} y otro que usase 1 gamma del orden 10^{-6} .

Dos ejemplos permiten formar una idea de las pequeñas cantidades de sustancia con que es posible trabajar en microanálisis y son: la investigación microscópica de la 1ª división de cationes sin separación previa, trabajando con una gota de la solución problema de acuerdo a la técnica de Berisso (⁴) y la separación de plomo, plata y mercurio (oso), efectuada por Benedetti-Pichler en un capilar de 1 mm de diámetro y con una cantidad de material que no era superior a las 10 gammas de los tres cloruros.

SENSIBILIDAD DE REACCIÓN

Con respecto a cómo debe interpretarse la «sensibilidad de una reacción», no hubo hasta hace unos años una definición única y concisa que permitiera la formación de un concepto claro sobre el tema.

Para algunos la sensibilidad debía expresar la menor cantidad de sustancia que podía ser identificada; para otros la relación entre la cantidad de material identificable por medio de una reacción y el volumen de solución en que está disuelta esa cantidad. En otras ocasiones y teniendo en cuenta que en la práctica las sustancias que se investigan no se presentan generalmente solas, se expresaba la sensibilidad como el por-

(⁴) *Inst. Inv. Microq.* (Rosario), Tomo I, pág. 83. *Mikrochemie*, 1934, pág. 221.

centaje mínimo de sustancia que podía descubrirse en presencia de otras, según los casos. Frecuentemente se aplicaba solamente al reactivo y no a la reacción.

A todo ello, cantidad, concentración, y proporción o relación se designaba con el nombre común de sensibilidad.

Ha sido F. Feigl quien ha dado un nombre y un alcance definido a cada uno de los distintos significados que puede tener lo que se llama «sensibilidad de reacción» y reservaba esta expresión para el cuadro general de una reacción.

Límite de identificación. — L. I. - Feigl ⁽⁵⁾. Se define como la más pequeña cantidad de material, expresado en gammas, que puede ser claramente revelada por una reacción o método, sin tener en cuenta el volumen. No indicándose entonces el volumen correspondiente a este límite, éste solo dato no permite la formación de una idea cabal de la sensibilidad de la reacción. No es indiferente que una reacción cualquiera que dé para la sustancia A un límite igual a 1 gamma, el hecho de que esta cantidad esté disuelta en 1 mm³, en 5 ml o en 1 litro de solución. Por ejemplo, la formación de cristales de alumbre césico permite reconocer 0,35 γ de aluminio, pero esta cantidad se encuentra disuelta en una microgota de 1 mm³ lo cual representa una solución al 0,035 %; es decir debe usarse una solución relativamente concentrada y aquellas más diluidas deberán llevarse a esa concentración para obtener reacción positiva.

Es decir, que no es indiferente el volumen en que está disuelta la cantidad correspondiente al límite de identificación, y es por eso que se introdujo el concepto de:

Concentración límite. — C. L. - Hahn ⁽⁶⁾. Término equivalente al de «Dilución límite» propuesto por Heller ⁽⁷⁾, o «Sensibilidad límite» por Feigl. Se define como la relación existente entre el límite de identificación y la cantidad de disolvente.

(5) FEIGL. — *Mikrochemie*, 1-4-1923.

(6) HAHN. — *Mikrochemie*, 8-75-1930.

(7) HELGER. — *Mikrochemie*, 8-141-1930.

Se puede expresar como una concentración real: γ/cc o también como la relación entre la unidad en peso de la sustancia investigada y la cantidad de disolvente que correspondería. Se relaciona también mediante la siguiente expresión:

$$\text{C.L.} = \frac{\text{g. sustancia}}{\text{cc. solución}} = 1 : \frac{\text{volumen de solución (en cc.)} \times 10^6}{\text{límite de identificación (en } \gamma \text{)}}$$

Sea un ejemplo: partiendo de una solución que contiene 0,1 mg de Cu^{++} por ml y empleando como reactivo ácido rubéanico por medio de técnica de gotas, se llegó por medio de sucesivas diluciones a la última serie de reacciones positivas con una concentración de ión Cu de 0,04 mg en 100 ml; es decir 0,4 γ por ml. El tamaño de las gotas utilizadas era de 0,015 cc, por consiguiente:

$$\begin{aligned} & 1 \text{ ml.} \text{ ————— } 0,4 \gamma \\ \cdot & 0,015 \text{ ————— } x \quad x = 0,006 \gamma \\ & \text{L. I.} = 0,006 \gamma \\ & \text{C. L.} = \frac{0,015 \times 10^6}{0,006} = 1 : 2500.000 \end{aligned}$$

En general podemos decir que una reacción muy sensible está caracterizada por un bajo límite de identificación y una concentración límite extrema; concentración debajo de la cual no puede descenderse sinó la reacción será negativa.

Al efectuar las determinaciones de sensibilidad hay que fijar ciertas condiciones experimentales como ser: volumen de ensayo, concentración del reactivo, temperatura, tiempo de espera hasta considerar la reacción producida, sustancias presentes, etc.; pues si estas condiciones no se tienen en cuenta la reacción puede en unos casos producirse y en otros no; aun cuando la sustancia que se busca se halle presente siempre en la misma cantidad.

Al investigar una sustancia en presencia de otras, se produce en general una disminución de sensibilidad, aun cuando estas sustancias no intervengan directamente en la reacción.

Se ha propuesto que se designe con el nombre de *Proporción límite*: a la relación existente entre las cantidades de ambas sustancias cuando la reacción deja de ser positiva. En esa forma se indica el mínimo que aún puede investigarse en presencia de sustancias extrañas.

Ejemplo: en la determinación de Cu con ácido rubeánico con técnicas de gotas, se obtiene el siguiente cuadro de sensibilidad de reacción, en soluciones de nitrato de cobre y en presencia de nitrato de níquel y de cobalto:

Soluciones de Cu^{++} ,	L. I. = 0,02 γ — C. L. = 1: 2500,000
En presencia de Ni,	L. I. = 0,05 γ — C. L. = 1: 1000,000
	P. L. = Cu 1: 20,000 Ni.
En presencia de Co,	L. I. = 0,25 γ — C. L. = 1: 200,000
	P. L. = Cu 1: 2000 Co.

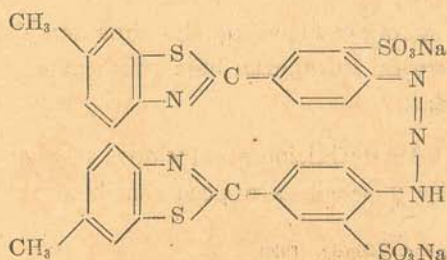
Schoorl al estudiar la reacción del triplenitrato para el plomo, (formación de $(\text{NO}_2)_6\text{CuPbK}_2$), halló: « que la relación 1 a 10 entre el Pb y el Cu es la más favorable para la obtención de los cristales y que las relaciones 1000:1 y 1:300 eran las proporciones límites dentro de las cuales la reacción podía realizarse con éxito.

Pero aún teniendo en cuenta todos los factores anteriormente indicados, hay concentraciones en cuya zona la reacción es a veces positiva y otras no, aún trabajando aparentemente en absoluta igualdad de condiciones; esta zona llamada « *región de reacción insegura* » se ha observado en muchas reacciones y a ella se debe atribuir las diferencias de resultados que a veces se obtienen en las determinaciones de sensibilidad hechas por distintos observadores; los datos obtenidos corresponden seguramente a concentraciones correspondientes a esa región. Así Richter, halló que la investigación de Mg con fosfato sódico-amónico le dió resultados siempre positivos en 40 casos usando soluciones al 0,05 % en magnesio; con soluciones 10 veces más diluídas obtuvo 24 resultados positivos sobre 40 ensayos; con una solución a 0,001 % obtuvo un solo resultado

positivo sobre 6 ensayos. Debajo de este límite todos los ensayos fueron negativos.

Pérdida y aumento de sensibilidad. — Se ha mencionado anteriormente que la presencia de sustancias extrañas, aún cuando no reaccionan con el reactivo producen una pérdida de sensibilidad y también un aumento de la región de reacción insegura, por ejemplo, la sal sódica de la dioxiosazona del ácido tartárico da con soluciones de ión calcio diluidas un precipitado de sal cálcica; el magnesio en estas condiciones no reacciona. No obstante la investigación del calcio en presencia de una cantidad de magnesio sólo 10 veces superior no es posible con este reactivo, porque no se obtiene ningún precipitado. En mayor o menor grado esta pérdida de sensibilidad se encuentra para muchas reacciones, cuyos límites tienen un valor cuando se aplican a sales puras y otro más alto cuando se usan los reactivos en presencia de sustancias extrañas al mismo y que no reaccionan con él. También se ha visto que aumentan la zona de reacción insegura. Pero también se ha hallado que a veces, materias indiferentes tienen un efecto contrario es decir que aumentan la sensibilidad de una reacción. Kolthoff ha probado que la investigación del magnesio con amarillo de titanio, es mejorada notablemente por la presencia de sales de calcio, las que por sí solas no dan reacción con dicho reactivo.

El amarillo de titanio es un colorante orgánico, clasificado bajo el N° 813 del «Colour Index»; forma, cuando se precipita magnesio como hidróxido en la solución que ya contiene el colorante, una laca rosa.



CLASIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS

Según Feigl para que una reacción pueda ser aplicada en microanálisis, debe ser capaz de descubrir cantidades de sustancia del orden de las 10 gammas, no importando el volumen en que se halla disuelta esa cantidad. Por consiguiente cuanto mayor sea el volumen de líquido en el cual se hallen disueltas las 10 gammas, tanto más sensible será la reacción.

De lo expuesto anteriormente surge el concepto de «*reactivos sensibles*» como aquellos capaces de reconocer pequeñas cantidades de sustancia con una concentración límite muy grande.

Pero también es indudable que aunque la sensibilidad es un factor importante para decidir del valor de una reacción analítica, no es tan dominante como para excluir otros que como la *especificidad*, permite el reconocimiento de una sustancia en presencia de muchas otras, abreviando o suprimiendo una larga serie de separaciones. Ambos factores son susceptibles de modificación, según las condiciones en las cuales se hace la reacción, pudiendo aumentarse o disminuirse; pero la exacta identificación de un cuerpo y la seguridad de los resultados se hallan regidos por la especificidad de las reacciones y no por su sensibilidad.

El «Comité Internacional de Nuevos Reactivos y Reacciones Analíticas» de la «Unión Internacional de Química», ha propuesto las siguientes definiciones: (8)

«*Reactivos específicos*» son aquellos que reaccionan únicamente con una sola sustancia bajo condiciones experimentales adecuadas.

«*Reactivos selectivos*» son aquellos que reaccionan con un pequeño número de sustancias, bajo condiciones experimentales determinadas.

De acuerdo a las definiciones anteriores, pueden existir reactivos específicos y sensibles o poco sensibles según los casos

(8) Primer Informe. Leipzig, 1938.

y también selectivos y sensibles o poco sensibles; pero no reactivos que sean específicos y selectivos a la vez.

Es posible transformar reactivos selectivos en específicos, para ello hay que eliminar o disimular las sustancias que acompañan a la que se desea investigar; generalmente se recurre a la formación de algún ión complejo cuya disociación sea tan pequeña que prácticamente no quede en solución ninguno de los iones que interfieren con el ión que se investiga. Estas reacciones se conocen con el nombre común de reacciones enmascaradas (*).

El conocimiento de los medios de enmascaramiento ha sido paralelo con el desarrollo de la química de las combinaciones complejas y se puede hacer una selección metódica de los métodos más convenientes para enmascarar iones, conociendo la clase de complejos que puede dar cada uno de ellos. Por ejemplo: el magnesio y el cadmio reaccionan con amarillo de titanio en medio alcalino, obteniéndose los hidróxidos de ambos coloreados en rojo; en estas condiciones no es posible investigar magnesio en presencia de cadmio; pero si se disimula este último metal en forma de ión complejo $[\text{CdCy}_4]^{-}$, muy poco disociado ($K_{\text{inest}} = 1,4 \times 10^{-17}$), se hace posible la búsqueda del magnesio en presencia de grandes cantidades de cadmio.

El cobre, cobalto y níquel reaccionan con el ácido rubeánico en medio amoniacal, pero el único que lo hace en medio acético es el cobre.

Puede darse también como ejemplo bien conocido, la investigación de Fe^{+++} y Co^{++} con sulfocianuro, antes y después de complejar el hierro.

ELECCIÓN DE LAS REACCIONES

Podría pensarse que una reacción que dé un precipitado altamente insoluble sería la más conveniente para un ensayo en microscopía química, pero no es así; los factores que gobiernan la elección de un reactivo en microquímica pueden

(*) F. FEIGL. — Specific and special reactions. New York, 1940, pág. 45.

ser de otro orden a los conocidos como favorables en ensayos macroquímicos y aún contrarios.

En microscopía química se buscan sobre todo reacciones que den precipitados bien cristalizados para que la forma y las propiedades ópticas de los cristales sirvan para identificarlos.

Cristales bien formados no se obtienen fácilmente precipitando sustancias muy insolubles como se hace en muchos ensayos macroquímicos. Por lo tanto hay a veces un sacrificio deliberado de la sensibilidad. El uso del catión calcio para investigar sulfatos en lugar del bario es un buen ejemplo de ello. Hay ocasiones en que las condiciones bajo las cuales se hace una reacción se alteran con vista a obtener menor sensibilidad, pero precipitados en cambio característicos; por ejemplo, la precipitación de cromato de plata para reconocer plata se hace en medio ácido en el cual el cromato es bastante soluble (Chamot).

En lo que se refiere a reacciones al toque y a la gota, poco valor práctico tiene una reacción para fines de identificación por sensible que sea, si ella es producida por muchas sustancias, como ser la investigación de mercurio con la difenilcarbazona en medio neutro o acético, cuando nos encontramos en presencia de cobre, cobalto, hierro, etc., que reaccionan con el reactivo.

Cuando el problema a resolver consiste en la investigación de rastros de sustancia en presencia de grandes cantidades de otras, como ser en los ensayos de pureza de ciertos productos, entonces las reacciones empleadas deben combinar en lo posible especificidad y alta sensibilidad; es en los problemas como estos donde se hace sentir más la falta de reactivos sensibles y específicos. Felizmente en estos últimos años el número de reactivos ha aumentado grandemente, suministrados por la química orgánica en su mayor parte.

Es tendencia actual del análisis cualitativo la de simplificar procedimientos. Se ve bien que uno de los modos de conseguirlo sería suprimiendo la separación en grupos o divisiones que se hace con los cationes y aniones, lo cual todavía no se ha conseguido; pero más camino se ha hecho en el reco-

nocimiento de todos los componentes de una división sin necesidad de separación ulterior, y ello se ha obtenido por la aplicación de reacciones específicas. Estas permitirán suprimir poco a poco el método dicotómico que aun domina y es de esperar que pueda llegarse a realizar un análisis cualitativo completo sin necesidad de recurrir a separaciones.

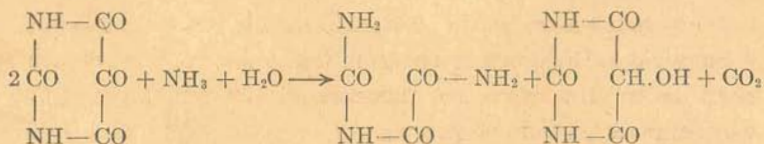
Además cabe recordar que en estos últimos años se han comenzado a usar como medio de investigación analítica las reacciones catalíticas e inducidas, las cuales suministrarán así una manera de investigar en forma específica el catalizador.

La reacción:



procede con extrema lentitud, pero la presencia de sulfuros, sulfocianuros, tiosulfatos o politionatos aumenta extraordinariamente la velocidad y el nitrógeno se desprende en forma tumultuosa, produciéndose la decoloración del reactivo. Una idea de la lentitud de la reacción en ausencia de las sustancias citadas lo da el hecho de que el reactivo es una solución de iodo en azida sódica, solución que se conserva durante mucho tiempo.

Dentro del campo de la microscopía química podemos citar la reacción microquímico-catalítica de Denigés para el reconocimiento del ácido cianhídrico aún al estado de rastros, basándose en su acción catalizadora sobre una mezcla de aloxana y amoníaco con producción de oxal-uramida cristalizada.



En lo que respecta a reacciones inducidas podemos citar la acción del bismuto como inductor de la reducción de iones plomo a plomo metálico por el estannito sódico, que permite reconocer 0,01 γ de bismuto en una gota.

La reacción inducida es la siguiente:



y la reacción inductora:



BÚSQUEDA DE REACTIVOS

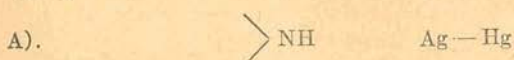
Todavía en muchas de las reacciones utilizadas en microanálisis emplean reactivos inorgánicos, pero, como se ha dicho anteriormente, cada año en mayor proporción, se están usando los reactivos orgánicos, no sólo en la parte cualitativa de la microanalítica sino también en la cuantitativa.

En 1884 fué propuesto el α -nitroso- β -naftol para la determinación del cobalto como primer precipitante orgánico por Ilinski y von Knorre, y en 1940 ya sumaban más de 400 las sustancias orgánicas indicadas como reactivos y naturalmente existen miles de compuestos orgánicos, susceptibles de ser aprovechados en microanálisis y esto ha dado como resultado que fuera necesario sistematizar la búsqueda de reactivos; pues de lo contrario hubiese sido una tarea ímproba por no decir imposible su estudio.

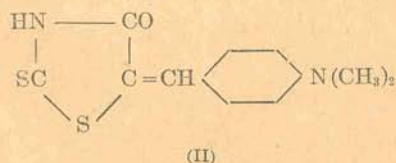
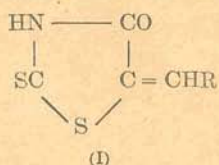
Aunque todavía no es posible hacer predicciones exactas, es ya posible como consecuencia de esta sistematización decidir si un compuesto orgánico al cual queremos utilizar producirá precipitado o sal coloreada con determinado ión; lo que no podemos todavía decir es si reaccionará sólo con esa sustancia.

Entonces la búsqueda de un reactivo ya no es obra del azar; muchos de ellos han sido hallados por el estudio metódico de una serie de compuestos análogos en su estructura hasta dar con el más sensible y/o el más específico; ambas propiedades pueden además modificarse variando la estructura molecular, o por la introducción o sustitución de grupos atómicos determinados. En general puede aumentarse la sensibilidad de un reactivo orgánico aumentando su peso molecular.

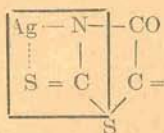
La especificidad va condicionada con la presencia de ciertas agrupaciones atómicas; veremos algunas de ellas en detalle:



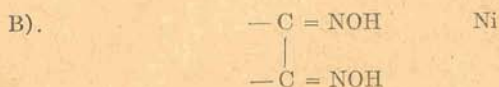
Numerosos compuestos orgánicos que poseen el grupo NH, reaccionan con Ag, Au, Pt, Hg, Cu(oso), entre otros, formando compuestos insolubles.



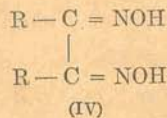
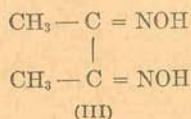
La rodanina (I) y sus derivados en los cuales R puede ser CH_3 , C_6H_5 , $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, etc., han sido encontrados particularmente útiles para el reconocimiento de estos metales; de todos los derivados de la rodanina estudiados el más utilizado es la p-dimetilamino bencilinden-rodanina (II); el que forma con la plata un complejo interno cuya fórmula se admite es:



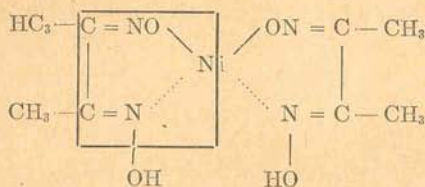
encontramos que la plata forma parte de un ciclo de 4 átomos: $\text{Ag} - \text{N} - \text{C} = \text{S}$.



No sólo el primitivo reactivo de Tschugaeff, la diacetil dióxima (dimetilglioxima) (III), sino todos los derivados de fórmula general (IV), tienen la propiedad de producir precipitados, generalmente rojos, con sales de níquel.

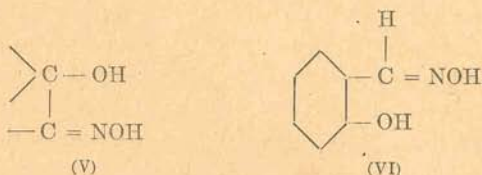


La fórmula del precipitado formado es la siguiente:

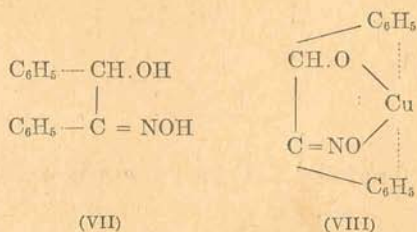


Observamos en la fórmula que el níquel forma parte de un ciclo de 6 átomos Ni—O—N=C—C=N con dos dobles ligaduras.

C) Grupos para el Cu.

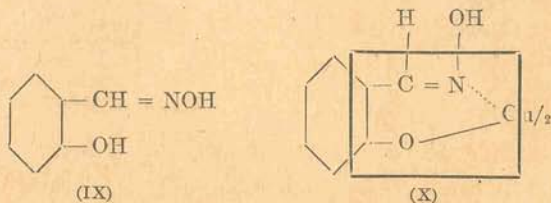


Ejemplos de reactivos que poseen estas agrupaciones; para sustancias con grupo reactivo del tipo (V), la β -benzoinoxima o *Cupron* (VII):

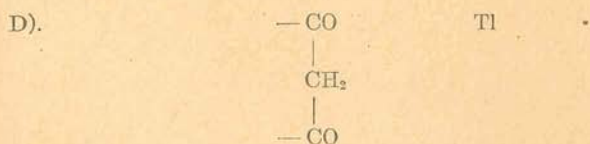


que forma con las sales de cobre, compuestos verdes insolubles que de acuerdo a Feigl poseen la fórmula indicada en (VIII).

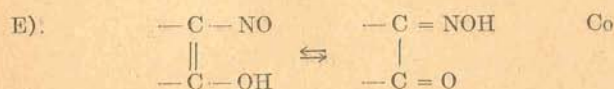
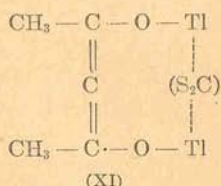
La salicilaldoxima (IX) es un ejemplo de los reactivos que poseen el grupo característico indicado en (VI).



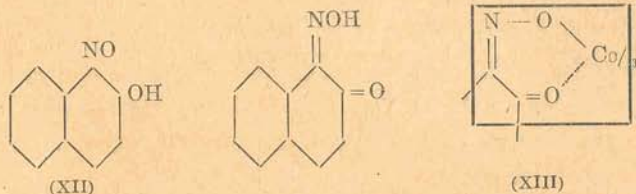
Este reactivo produce con sales de cobre, precipitados verde-amarillentos, difícilmente solubles en ácido acético diluido y excelentes para la investigación del cobre. Su fórmula está indicada en (X) y observamos que el cobre participa de un ciclo de seis átomos con dos dobles ligaduras; el ciclo es: $\text{Cu} - \text{O} - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{N}$.



Se obtienen con sustancias como la 2-4 pentanodiona que poseen la agrupación anterior, en presencia de S_2C , precipitados color naranja-rojizo como el acetilacetato de Ti y S_2C (XI).

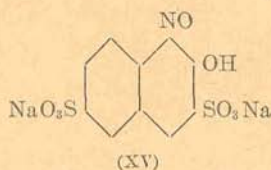
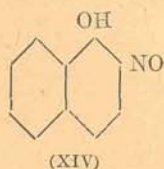


El α -nitroso β -naftol (XII) que posee la agrupación característica para el cobalto, da con sales de ese metal precipitados rojos y con sales de hierro, ferroso y férrico, combinaciones azules y verdes respectivamente, que son solubles en agua.

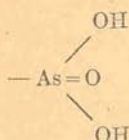


El cobalto forma parte de un ciclo de 6 átomos con dos dobles ligaduras: $\text{Co} - \text{O} - \text{N} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$ (XIII). Otros

reactivos característicos para el cobalto son el β -nitroso α -naf-tol (XIV) y la sal R-nitroso (XV).



F).



El ácido fenilarsínico: $C_6H_5 - AsO_3H_2$, es un reactivo que precipita cuantitativamente con soluciones fuertemente ácidas, únicamente las sales de zirconio y hafnio.

Resumiendo, de acuerdo a las características observadas en los reactivos anteriores, los podemos agrupar en dos grandes grupos:

a) reactivos que forman sales normales, p. ej., el ácido fenilarsínico.

b) reactivos que forman sales complejas, p. ej., todos los otros reactivos anteriormente estudiados.

En estos últimos reactivos observamos, que deben reunir, entre otras características:

1º) la de poseer un grupo salificable que pueda reaccionar con el ion problema; este grupo puede ser: $>NH$, $>NOH$, $-OH$, $-SH$, $-COOH$, $-AsO_3H_2$, etc.

2º) que la estructura de la sustancia sea tal que permita la formación de un ciclo que contenga el metal; casi siempre unido por una unión electrovalente y otra coordinada; aunque lo anterior no es indispensable, por que pueden ser dos electrovalentes o dos coordinadas.

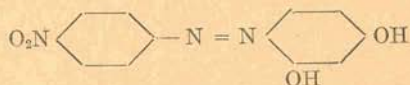
También es posible predecir cualitativamente que el ciclo más estable es el de «6 átomos con dos dobles ligaduras» y

a éste le siguen el de « 5 átomos sin dobles ligaduras » y « 6 átomos con una doble ligadura ».

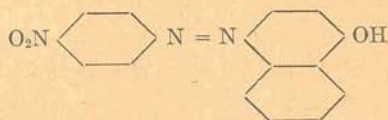
Los reactivos que dan ciclos de 4 miembros son raros, y más aún los que forman de 3, 7 u 8.

También es posible reconocer pequeñas cantidades de precipitados mediante la formación de lacas entre el precipitado y sustancias colorantes. Hemos mencionado anteriormente la formación de la laca que forma el magnesio al ser precipitado como hidróxido en presencia de un colorante como el amarillo de titanio.

Otros ejemplos son la precipitación de hidróxido de magnesio en presencia de las sales alcalinas del p-nitrobenzeno azo resorcinol (XVI) y p-nitrobenzeno azo α -naftol (XVII). El ácido silíceo es otro ejemplo por absorción del azul de metileno; en esa forma se pueden reconocer pequeñas cantidades del mismo.

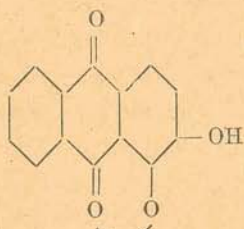


(XVI)

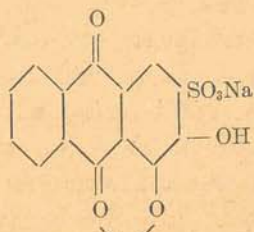


(XVII)

El Al es un ion que nos da numerosos ejemplos de formación de lacas; se obtienen lacas rojas entre el aluminio y la alizarina (XVIII) (1-2 dihidroxiantraquinona); con la alizarina S, (sal sódica del ácido 3-sulfónico derivado de



(XVIII)



(XIX)

la alizarina (XIX); aluminón (sal amónica del ácido aurintricarboxílico); etc.

LOS REACTIVOS Y SU CONSERVACIÓN

A los reactivos empleados en microanálisis se les exige el máximo grado de pureza posible y se toman todas las precauciones necesarias para conservarlos en ese estado. Por ello se prefiere conservarlos en estado sólido y no como solución puesto que estas se contaminan más fácilmente, sea por descomposición por componentes del recipiente o del aire; cuando se trabaja es preferible abrir una sola vez el frasco en el cual están contenidos, sacar una cantidad más que suficiente para al reacción que se efectúa, ponerla en un soporte adecuado e ir tomando de allí lo que sea necesario. Se debe evitar la rotación del tapón esmerilado dentro del gollete porque podría producirse un poco de polvo de vidrio el cual da la impresión de un precipitado cuando se le observa en la punta de un capilar; ciertas soluciones se guardan en tubitos cerrados a la lámpara los cuales se centrifugan antes de su empleo. Reactivos que en macroanálisis se guardan en frascos de vidrio, requieren frascos de cuarzo y es conveniente conservar el agua destilada en frascos de estaño, y muchas reacciones se ejecutan paralelamente a testigos con el fin de no dar positiva una reacción que puede ser debida a una impureza del reactivo.

Dos ejemplos bastarán para formarse una idea respecto de las precauciones necesarias; el ácido cloroplatínico para investigar potasio, guardado en solución en frasco de vidrio da siempre la reacción del potasio; no es posible obtener en esas condiciones un reactivo que no deje algún cristal octaédrico por evaporación (Emich). Debe conservarse en recipiente de cuarzo. Pueden revelarse con él hasta 0,02 gammas de potasio, pero debe tenerse la precaución de que no existan vapores amoniacales en el aire cuando se haga la reacción, la cual por otra parte es conveniente realizarla en porta de cuarzo. Una manera segura para investigar magnesio es la obtención

del fosfato amónico-magnésico con sus cristales rómbicos característicos; se obtienen exponiendo una gota de solución ácida a investigar y un pequeño cristal de fosfato disódico a los vapores que se desprenden de un frasco de amoníaco; este frasco se emplea sólo para este fin. Para otra aplicación se le considera impuro debido a que el amoníaco absorbe también un poco de vapores ácidos que se desprenden de la gota.

BIBLIOGRAFIA

- ENGELDER-DUNKELBERGER-SCHILLER, *Semimicro Qualitative Analysis* (Wiley, N. York, 1940).
- F. FEIGL, *Specificand Special Reactions* (Elsevier, Nueva York, 1940).
- C. WILSON, *An Introduction to Microchemical Methods* (Methuen y Co., Londres, 1938).

(Continuará en el próximo número).

CRISTALERIAS RIGOLLEAU, S. A.

Sección Científica

PERU 326

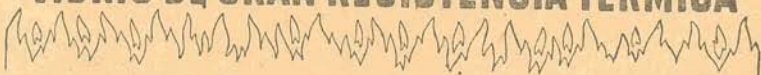
U. T.33 - 5745

MATERIAL PARA QUIMICA

PYREX

MARCA REGISTRADA

VIDRIO DE GRAN RESISTENCIA TERMICA



CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Aparece trimestralmente

TARIFA DE AVISOS

Tapa y Contratapa	\$ 140.—
Página Interior	» 120.—
Media Página	» 60.—
Cuarto de Página	» 35.—

CLISÉ A CARGO DEL INTERESADO