

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de los fenómenos de coloración de las soluciones salinas

Wernicke, Raúl Ernesto Alberto

1912

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Wernicke, Raúl Ernesto Alberto. (1912). Contribución al estudio de los fenómenos de coloración de las soluciones salinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0076_Wernicke.pdf

Cita tipo Chicago:

Wernicke, Raúl Ernesto Alberto. "Contribución al estudio de los fenómenos de coloración de las soluciones salinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1912. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0076_Wernicke.pdf

EXACTAS UBA

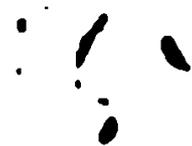
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

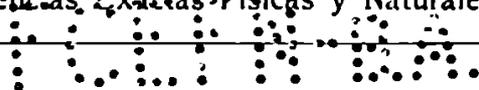
Universidad de Buenos Aires

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO
DE LOS FENÓMENOS DE
Coloración de las Soluciones Salinas



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO
DE LOS FENÓMENOS DE
Coloración de las Soluciones Salinas

TESIS

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

POR EL EX ALUMNO

RAÚL WERNICKE

de la Oficina Química Nacional

Ayudante del Laboratorio de Química de la Facultad de C. E. F. y N.

T. 577 76

BUENOS AIRES

IMPRESA TRAGANT - CALLE BELGRANO, 438 AL. 472

1912

5
73

PADRINO DE TESIS

INGENIERO JOSÉ A. MEDINA



Á LA MEMORIA
DE
MI HERMANO AUGUSTO

2

Á MIS PADRES

Á MIS HERMANOS

Á MI TÍO

EL

DOCTOR OTTO WERNICKE

INTRODUCCIÓN

He elegido para tratar, como prueba final de mis estudios universitarios, uno de los numerosísimos temas, todos llenos de interés, que ofrece la Físico-Química.

Hubiera sido, sin duda, de más valor práctico, pero no por eso de mayor importancia, aprovechar esta oportunidad para contribuir al mejor conocimiento de las riquezas naturales de nuestro país, al adelanto de sus industrias, etc., etc.

Pero me ha guiado, en la elección de este tema, no sólo mi predilección por esta clase de estudios, sino también el profundo convencimiento que tengo, de que para poder entrar con provecho en la verdadera carrera del estudio, se requiere una sólida base científica, unida á un espíritu de investigación bien disciplinado.

Hallándome aún muy lejos de estas condiciones, dedico gran parte de mis esfuerzos á colocarme en ellas, tratando así de realizar una de mis aspiraciones.

Creo que este camino, si no el más fácil, es por lo menos el más seguro, para alcanzar á hacer obra útil y duradera, contribuyendo en alguna forma al adelanto de las ciencias, que son la base del bienestar y del progreso de la humanidad.

Las deficiencias que presenta este trabajo, algunas de las cuales yo mismo alcanzo á notar, tienen una explicación

tan lógica que ni necesario me parece decirla: Salimos de la Facultad habiendo cursado y aprobado numerosas asignaturas y habiendo satisfecho todos los programas; pero, conforme queremos profundizar un punto cualquiera de los estudiados, ó habiéndonos planteado un problema no muy complejo, pretendemos resolverlo, entonces nos damos cuenta de cuán insuficientes son nuestros conocimientos en cualquiera de esas cuestiones que considerábamos sabidas.

Por otra parte, el tiempo limitado de que he dispuesto, y las dificultades para conseguir las fuentes bibliográficas, han sido otros obstáculos que no me han permitido presentar un trabajo más completo y documentado.

He dividido esta «Contribución al estudio de los fenómenos de coloración de las soluciones salinas» en dos partes: en la primera encaro el asunto en una forma general, tratando de presentar las distintas fases de este problema; en la segunda estudio especialmente una serie de fenómenos de coloración presentada por las soluciones de Cobalto, desde los puntos de vista teórico y experimental.

Todas las investigaciones que expondré más adelante han sido efectuadas en nuestra Facultad, habiendo encontrado los elementos necesarios para realizarlas en el laboratorio de Físico-Química recientemente instalado.

Deseo ahora expresar mi profundo agradecimiento á mi distinguido profesor el Ing. José A. Medina, por el alto honor que me dispensa acompañándome en este acto, y de cuyas interesantes clases de Física conservaré siempre tan gratos recuerdos; igualmente á mi estimado profesor y amigo el Doctor Horacio Damianovich por las valiosas enseñanzas y consejos que siempre me ha prodigado, principalmente durante la realización de este estudio.

Quiero, finalmente, exteriorizar mi vivo reconocimiento á mi apreciado jefe de laboratorio, mi amigo el doctor Federico Bade, y al señor jefe de la Oficina Química Nacional, don Agustín Barbagelata, por la forma en que me han facilitado la terminación de esta tesis.

PARTE GENERAL

Conforme al plan que me he trazado para la exposición del presente trabajo, haré en esta primera parte una breve reseña de los principales conocimientos adquiridos en el dominio de la Química Mineral, en lo referente á las relaciones que pudieran existir entre la coloración y la constitución de las sales, sea en estado sólido ó en soluciones.

Se trata, pues, de dos problemas íntimamente ligados entre sí, y que á su vez están comprendidos en uno mucho más vasto y por lo tanto más transcendental: el de la constitución de la materia.

Pero sin irnos tan lejos, tenemos que estas cuestiones constituyen capítulos especiales de otras, á las que la Físico-Química les presta preferente atención: las relaciones generales entre constitución y propiedades físicas de los cuerpos, y la teoría de las soluciones.

Por esto, es, pues, que, si en la investigación de las causas probables de la coloración de las sales, ó de las modificaciones que ella sufre en algunas soluciones salinas, lográramos establecer una teoría que explicara en forma general y satisfactoria estos fenómenos, además de haber encontrado una solución posible de estos problemas especiales, habríamos contribuído al mejor conocimiento de una cuestión mucho más general.

Color y constitución de las sales minerales

En el complejo edificio molecular de las sustancias orgánicas coloreadas, ha podido comprobarse la continua presencia de ciertos grupos atómicos, y cierta estructura en la molécula, á tal punto que, al presentar color un cuerpo orgánico, revela ya mucho en cuanto á su fórmula de constitución y otras propiedades químicas.

Las sustancias minerales son por lo general de una composición tan simple, que se hace muchísimo más difícil relacionar su constitución, con una propiedad física cualquiera, y complica por otro lado el problema, la variedad de elementos que pueden coordinarse para formar los distintos cuerpos.

Hay, sin embargo, un grupo de compuestos de Pt, Co y Cr de constitución compleja en los que Werner y su escuela han podido interpretar las isomerías que presentan y aun ciertas relaciones con su coloración, por medio de fórmulas estereoquímicas. Vamos á detenernos brevemente en su estudio.

Estos metales mencionados, dan sales amoniacaes complejas, la gran mayoría coloreadas, y cuyas soluciones no presentan las reacciones características de dichos cationes, por lo que debe considerarse que se hallan disimulados formando radicales complejos. Por la intervención constante del amoníaco ó de algunas bases orgánicas en su constitución, se las ha denominado sales metalammónicas.

Tenemos así para el Co una inmensa serie que corresponden á las fórmulas generales: $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{A}_3$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{A})\text{A}_2$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{A}_2)\text{A}$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{A}_3)$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{A}_4)\text{B}$, etc., en las que A representa un radical ácido y B uno básico, y puede el NH_3 ser reemplazado por H_2O , ó por una base orgánica.

Estas sales, aunque de distintas propiedades físicas y

químicas, suelen presentar idéntica composición y peso molecular, lo que sólo se explica admitiendo isomerías en sus constituciones. Werner, á quien se debe gran parte de los adelantos de estos dominios de la Química Mineral, ha expuesto, en una conferencia dada en 1907 en la Sorbona (1), la necesidad de introducir el concepto de isomería entre los compuestos inorgánicos y la utilidad que presentaría para explicar la naturaleza de estas sales complejas y sus diversos comportamientos.

Admite este autor, que los elementos, además de sus *valencias principales* que revelan en sus combinaciones simples, pueden tener ciertas *valencias secundarias* ó *pseudo-valencias*, que les permite, aunque aparentemente saturados, unirse con nuevos átomos. Así, en los cloruros dobles de platino, dos átomos de Cl estarían unidos al Pt por valencias secundarias: $\text{Cl}_4\text{Pt} \begin{matrix} \text{ClK} \\ \text{ClK} \end{matrix}$

Es con estas valencias secundarias que estaría unido el NH_3 con el metal en las metalaminas.

Introduce además Werner, la noción de *Índice de coordinación*, llamando, así al número mayor de átomos ó grupos de átomos, capaces de unirse directamente, por valencias principales ó secundarias, á un átomo de un elemento cualquiera para formar un radical complejo. Este radical no dará las reacciones características de los grupos atómicos que lo constituyen, ni éstos podrán tampoco separarse como iones simples, es decir, que se hallan completamente disimulados en la molécula.

Este índice es de *seis* para la mayoría de los elementos, como puede verse en los ferrocianuros, ferricianuros, cloroplatinatos, etc.

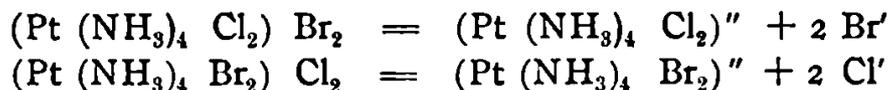
Con esto establecido, ocupémosnos de los casos de isomería estudiados por Werner que tengan alguna relación con los colores de las sales isómeras.

Isomería de ionización. — Consideremos el caso de dos sales cuya fórmula bruta es: $\text{Pt} (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \text{Br}_2$ pero una

(1) Les récents progrès de la Chimie, 3me. serie 1908. M. A. Haller.

de las cuales da la reacción de los bromuros, y la otra sólo la de los cloruros. De manera, que, en el primer caso Cl_2 se halla disimulado en complejos, y en el segundo caso Br_2 .

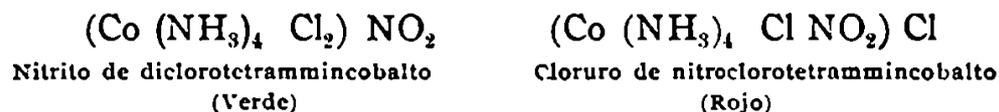
Werner las representa $(\text{Pt} (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2) \text{Br}_2$ y $(\text{Pt} (\text{NH}_3)_4 \text{Br}_2) \text{Cl}_2$ de modo que sus soluciones se disociarán en distintos iones



lo que explica sus comportamientos con los reactivos de Br' y Cl'

En esta forma de isomería hay un caso muy interesante, en el que se revela la relación existente entre la forma de coordinación de los átomos en la molécula y el color de ésta.

Las fórmulas de los isómeros son:

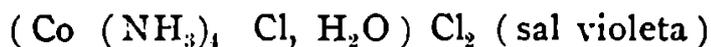


Isomería de hidratación.— Si disolvemos el cloruro de diclorotetrammincobalto que cristaliza con una molécula de agua



en agua, obtenemos una solución verde. Calentando esta solución, su color pasa al violeta y por cristalización abandona unos cristales violetas de igual composición que la sal que disolvimos. Este nuevo cuerpo se diferencia del anterior, en que el primero tiene dos átomos de Cl disimulados y uno ionizable, mientras que el segundo tiene sólo un átomo de Cl disimulado y dos ionizables. Además, á la sal verde puede quitársele una molécula de H_2O sin que varíen sus propiedades químicas, mientras que la sal violeta al perder su molécula de H_2O se transforma en la sal verde.

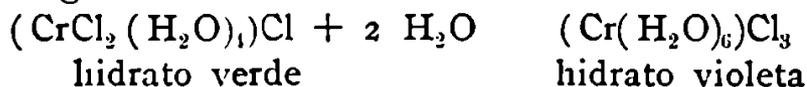
Estas consideraciones demuestran que la molécula de H_2O se halla unida al complejo en distintas formas en las dos sales, é igualmente los átomos de Cl , por lo que á la sal violeta corresponde la fórmula:



y es un dicloruro de cloroaquotetrammincobalto.

Esta isomería de hidratación puede aún observarse en sales hidratadas sin ser de metalamminas, como por ejemplo con el $\text{Cl}_3 \text{Cr}$ que cristaliza con seis moléculas de H_2O

Se conocen dos formas isómeras, una verde y otra violeta, ambas solubles en agua. El estudio de la conductibilidad eléctrica de sus soluciones ha demostrado que el hidrato verde tiene un sólo átomo de Cl ionizable, mientras que la solución violeta tiene tres, por lo que debe atribuírseles las siguientes fórmulas:

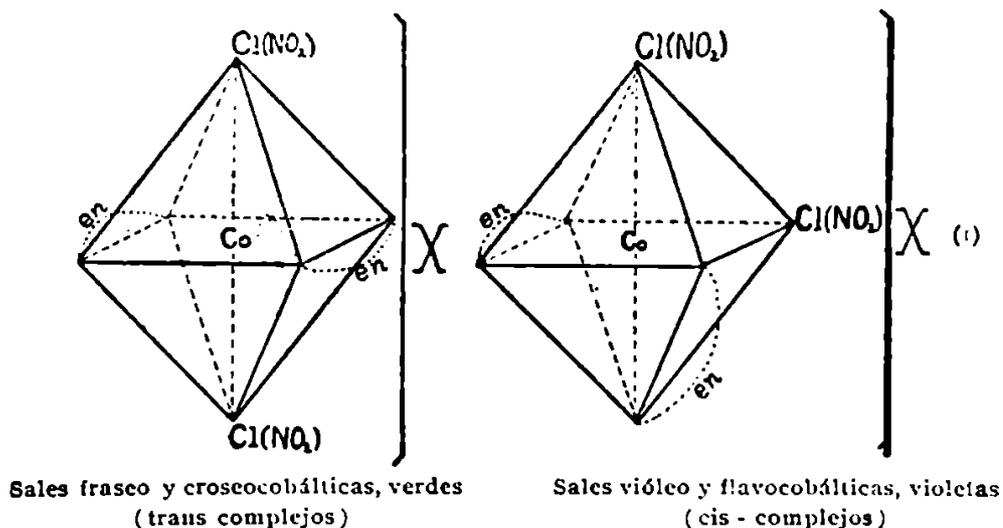


Estos casos de isomería tienen especial importancia en los fenómenos de coloración observados en las soluciones acuosas. Como no siempre es posible aislar un hidrato de sus soluciones, y para revelar su existencia hay que recurrir á los métodos físico-químicos de investigación, son éstos los llamados á proporcionarnos los datos que revelen una combinación ó asociación de la sal disuelta con el disolvente.

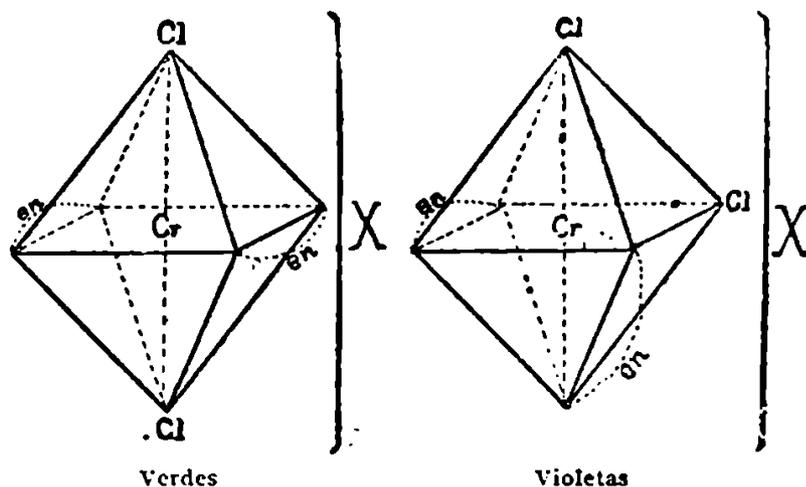
Isomería estereoquímica. Para atribuirle una fórmula en el espacio á los complejos metalammónicos, después de estudiar el número de isómeros obtenidos para cada fórmula bruta, llega á la conclusión Werner, de que debe considerarse al átomo hexacoordinado como contenido en el centro de un octaedro á cuyos seis vértices se dirigen las valencias, y el átomo tetraordinado estaría en el interior de un tetraedro y sus valencias dirigidas hacia los cuatro vértices de éste.

Basado en los distintos comportamientos químicos de las sales vióleo y flavocobálticas, violetas, de sus isómeras las praseo y crosecobálticas, verdes, ha llegado á admitir que aquéllas tienen dos grupos ácidos próximos, mientras que en éstas se hallan alejados.

Sus fórmulas serían:



Consideraciones de igual naturaleza, permiten atribuir á las sales de cromoamminas verdes y violetas las fórmulas estereoquímicas



Comparándolas con las anteriores, se nota la perfecta concordancia que existe en sus configuraciones, y la influencia análoga que la mayor ó menor proximidad de ciertos grupos atómicos tiene sobre la coloración de la molécula.

Por otra parte, podemos notar en las sales de cobaltamminas, que evidentemente existe una cierta relación entre su composición y color; los nombres que se les dieron á las distintas series encontradas de: sales de róscó, fláveo, purpú-

(1) *en* significa etilendiamina.

reo, xanto, vióleocobalto, etc., era por el color que presentaban, y es interesante hacer notar que los grupos de esta clasificación *cromática* corresponden á los establecidos teniendo en cuenta las semejanzas en su constitución. Así, las sales de lúteocobalto tienen la fórmula general $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6) \text{A}_3$ y su coloración oscila alrededor del amarillo; las de róseo cobalto, de color rosado, rojo ó rojo violáceo, corresponden á las sales de penta, tetra y triammincobalto; las de dicrocobalto, sales verde-parduzcas, dicroicas, corresponden á la fórmula $(\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{A}_2) \text{A}$; etc., etc.

Este gran paso dado por Werner, introduciendo la noción de isomería en la Química Mineral, unido á los nuevos estudios de las soluciones salinas, principalmente de Abegg y Bodländer y de Hantzsch, de los que se deduce cuán general es la formación de complejos moleculares (ó aniones complejos) en las soluciones salinas, van á dar un nuevo carácter á esta rama de la química, asimilándola al que actualmente tiene la orgánica, y haciendo desaparecer entre ambas, esa barrera, esa diferenciación, que en el fondo no tiene razón lógica de existir.

Werner, uno de los investigadores que más empeñosamente trabaja en este sentido, acaba de obtener un nuevo triunfo.

Guiado siempre por el criterio y método establecido en el estudio de las sustancias orgánicas, ha podido comprobar, de acuerdo con sus previsiones, que las moléculas complejas inorgánicas que presentan asimetría en la disposición de los átomos ó grupos atómicos que las constituyen, hacen girar el plano de polarización de la luz ⁽¹⁾. Utilizando el método de desdoblamiento aplicado á los racémicos orgánicos, de cristalizaciones fraccionadas de las combinaciones de éstos con ácidos ó bases activas, (Werner ha empleado los ácidos bromo-canfosulfónico y los canfosulfónicos de Reychler), y uno nuevo por él descubierto de precipitación de uno de los isómeros activos, ha podido aislar varias series de sales activas del Co, Cr, Fe y Rh, con las que á su vez, por diversas sustituciones, ha logrado obtener un gran número de

(1) Bull. de la Soc. de Chim. de France (4) t. IX, pág. 697.—20. 7. 1912.

otros cuerpos minerales con iguales propiedades ópticas. Es interesante la influencia que ejerce sobre la actividad la naturaleza del átomo metálico que hace las veces de centro del núcleo complejo, y además, el hecho de que la mayoría de las sales activas hasta ahora estudiadas son coloreadas (1). Werner cree muy probable, por lo que deduce de sus estudios, que todos los átomos elementales, siempre que éstos puedan ejercer la función de átomo central de radicales complejos estables, son capaces de formar compuestos ópticamente activos.

Indudablemente, estos notables descubrimientos nos incitan á aplicar al campo de la química inorgánica las teorías existentes para interpretar las relaciones observadas entre propiedades físicas y constitución de los compuestos orgánicos, pero necesitamos para esto un gran caudal de datos experimentales, obtenidos con el criterio que el fin perseguido requiere.

Volvamos á nuestro asunto.

Otras relaciones, de la naturaleza de las expuestas entre color y constitución de las sales, no son aún conocidas.

Sin embargo, podemos notar que existen muchos átomos, ó grupos atómicos, que hacen las veces de *cromóforos*, comunicándole un color determinado á la molécula de la que forman parte; tales son el Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, MnO_4' , MnO_4'' , etc. Pero como estas relaciones se observan principalmente en las sales disueltas, cuando tratemos la coloración de éstas, nos detendremos más sobre este punto. Ahora nos ocuparemos de los colores presentados por algunos hidratos cristalinos.

Hay muchas sales, que siendo aún blancas ó incoloras cuando anhidras, forman diversos hidratos coloreados, y hay otras que modifican ó cambian su color primitivo.

Expondré á continuación una lista de algunas de ellas con los colores correspondientes, datos que he sacado de los tratados de Química Inorgánica de Moissan y de Gmelin-Kraut

(1) Aun se conocen muy pocas sustancias orgánicas coloreadas con poder rotatorio.

Haré notar, que me ha llamado la atención la deficiencia de estas obras en lo referente al color de las sales, principalmente la de Moissan, y las francas contradicciones que en otros casos presentan. Sería obra útil reunir todos los datos existentes dispersos en las numerosas revistas, sobre sales en general y los hidratos que forman, con un estudio experimental de aquellos casos en que se hallen datos discordantes.

Los sulfatos ferroso, manganeso y cúprico anhidros son blancos y forman los siguientes hidratos:

$\text{SO}_4 \text{Fe}$, $7\text{H}_2\text{O}$	verde azulino		
$\text{SO}_4 \text{Mn}$ H_2O	blanco rojizo	SO_4Cu H_2O	blanco verdoso
$\text{SO}_4 \text{Mn}$ $4\text{H}_2\text{O}$	rojo pálido	SO_4Cu $3\text{H}_2\text{O}$	azulino
$\text{SO}_4 \text{Mn}$ $7\text{H}_2\text{O}$	rojo pálido	SO_4Cu $5\text{H}_2\text{O}$	azul.

Podemos notar que en estos casos corresponde una acentuación del color, con el aumento del número de moléculas de H_2O . Algo análogo podemos observar en los casos siguientes:

SO_4Ni	amarillo limón	Cl_2Ni	amarillo azufre
SO_4Ni H_2O	amarillo claro	$\text{Cl}_2\text{Ni}\cdot\text{H}_2\text{O}$	amarillo verdoso
SO_4Ni $2\text{H}_2\text{O}$	verde pálido	$\text{Cl}_2\text{Ni}_2\text{H}_2\text{O}$	amarillo (aserrín)
SO_4Ni $6\text{H}_2\text{O}$	verde ó verde azulado	$\text{Cl}_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	verde
SO_4Ni $7\text{H}_2\text{O}$	verde		
SO_4Co	rosado		
SO_4Co H_2O	rosado	$(\text{SO}_4)_3 \text{Fe}_2$	blanco amarillento
SO_4Co $4\text{H}_2\text{O}$	rojo rosado	$(\text{SO}_4)_3 \text{Fe}_2$ $10\text{H}_2\text{O}$	amarillo
SO_4Co $5\text{H}_2\text{O}$	rojo.		

En los casos que hay una franca diferencia de color entre la sal anhidra y la hidratada, suelen existir hidratos intermedios cuyos colores varían entre éstos como en los casos anteriores.

Hay otros ejemplos:

$\text{Cl}_2 \text{Cu}$	amarillo (ó pardo)		
Cl_2Cu H_2O	verde pálido		
$\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	azul claro		
Cl_2Co	azul celeste	$\text{Cl}_6 \text{Fe}_2$	rojo obscuro (reflejos verdosos)
$\text{Cl}_2\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}$	violeta	Cl_6Fe_2 $5\text{H}_2\text{O}$	amarillo parduzco
Cl_2Co $2\text{H}_2\text{O}$	rojo violado	Cl_6Fe_2 $12\text{H}_2\text{O}$	amarillo
Cl_2Co $6\text{H}_2\text{O}$	rojo		

Por otra parte, podemos observar que, por lo general, las sales de un mismo metal, aunque de distintos colores al estado anhidro, lo son del mismo cuando hidratadas. Así: Cl_2Co es celeste, So_4Co rosado, $(\text{SCN})_2\text{Co}$ amarillo parduzco, Io_2Co y Br_2Co son verdes y todos dan hidratos rojos, y justamente el color común de todas las sales hidratadas, es el que presentan cuando disueltas.

Un estudio sistemático y completo sobre los espectros de absorción de las sales é hidratos coloreados, quizás podría ilustrarnos sobre la forma en que se halla unida el agua en los cristales.

Y estas investigaciones no debieran limitarse á la parte visible del espectro sino también á la ultra violeta y la infraroja.

Coblentz utilizó este método, con la idea de que si el H_2O se halla en los cristales unida sólo físicamente, debe conservar su espectro de absorción en el infrarojo, y en cambio si se halla combinada, es decir, como *agua de constitución* y no de *cristalización*, presentará algún otro espectro diferente. En ésta forma llegó á comprobar que de las cinco moléculas de H_2O del $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, una de ellas está unida en una forma netamente distinta de las otras cuatro. Observó también que los cristales de selenita ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tienen un espectro idéntico al H_2O en el infrarojo, y que el SO_4Ca , no produce absorción alguna en esa región, por lo que aquella H_2O es sólo de cristalización.

Otros disolventes suelen comportarse también como el H_2O , dando combinaciones definidas cristalinas; y cuando los hidratos son coloreados, también lo son estas otras combinaciones. Igualmente, aquellas sales blancas ó incoloras, que no modifican su aspecto al formar hidratos (casi todas permanecen incoloras) se comportan igualmente en las cristalizaciones con otros disolventes.

Esto parece indicarnos que la coloración no es causada por el H_2O , sino que es una propiedad específica del metal y que se puede manifestar con diversos agentes disolventes H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, piridina y otras sustancias orgánicas.

Coloración de las soluciones salinas

El color que comunican las sales á sus soluciones en diversos medios, es un carácter muy importante que se presta para el estudio del estado en que se hallan y de las modificaciones que sufren en el seno del disolvente.

Por lo general, dicho color es el mismo que presenta la sal al estado sólido, teniendo en cuenta, naturalmente, en el caso de las soluciones acuosas, no el color de la sal anhidra, sino el del hidrato que en presencia del H_2O se forma. Pero esta coloración puede sufrir modificaciones que dependen de diversos factores como ser concentración, temperatura, presencia de otras sales en la solución, etc.

Aun en el caso de que la solución y la sal sólida tienen el mismo color, estudiando sus espectros de absorción, se notan casi siempre diferencias bastante grandes.

Vogel ha hecho un estudio de esta naturaleza no sólo sobre sales sino también sobre gran cantidad de sustancias (orgánicas y minerales) coloreadas, en distintos disolventes y en concentraciones diversas (1).

Entre las conclusiones que formula como resultado de sus investigaciones están las siguientes: 1.º Los espectros presentados por una misma sustancia en los estados sólido, líquido (disuelto) y gaseoso tienen diferencias muy importantes. Bandas características que existen en un caso, desaparecen en el otro ó se modifican, ya sea por su posición, por su intensidad ó su aspecto. Sólo el $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ y la clorófila tenían espectros iguales en los estados sólidos y disueltos. 2.º Los espectros presentados por una misma sustancia disuelta en diversos medios, son á veces iguales; en algunos casos se diferencian por la posición de las bandas, y en otros tienen un carácter enteramente diferente. 3.º La regla de

(1) Berichte der D. Chem. Gesellschaft (1878) t. 11. págs. 622, 913 y 1363.

Kundt, que establece que las bandas de absorción de una substancia en solución se desplazan hacia el rojo, cuando aumenta la dispersión del disolvente para la región en que aparecen dichas bandas, no ha sido comprobada en muchos casos; ó no variaba la posición de la banda, ó se observaba un desplazamiento en el sentido contrario al previsto.

4.º La posición de las bandas de absorción de los espectros de una substancia sólida y disuelta puede sólo excepcionalmente considerarse como característica para cada una de ellas. Cuerpos completamente distintos, presentan idénticas bandas de absorción, y en otros, químicamente próximos, existen notables diferencias en sus posiciones en el espectro.

Así, pues, que debemos admitir una variación en la constitución de la substancia al entrar en solución. Podría tratarse también de una acción física del disolvente que modifica el poder absorbente del cuerpo disuelto, pero en contra de esta interpretación están los numerosísimos casos de sales incoloras que no modifican el espectro de sus disolventes.

¿De qué naturaleza podrían ser, entonces, las modificaciones que sufren las sales coloreadas al disolverse? ¿Cómo interpretar los cambios de coloraciones presentados por las soluciones salinas?

En muchos casos encontramos respuestas satisfactorias á estas preguntas. Consideremos como ejemplo el Cl_3Cr de color rosa violáceo. Se disuelve en agua (en ciertas condiciones) dando un líquido verde, el que con el tiempo se colorea violeta. Calentando la solución violeta, se regenera el licor verde. Estos dos estados en los que puede estar el Cl_3Cr en sus soluciones acuosas, corresponden á los dos hidratos $\text{Cr Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, verde y violeta que forma y de los que ya nos ocupamos. Pero, por lo general, no es posible encontrar una explicación tan sencilla como ésta, por la dificultad de aislar las probables sales isomerizadas, ó de comprobar su existencia en las soluciones.

I. H. Gladstone en el año 1857 ⁽¹⁾ hizo un estudio de los espectros de absorción de algunas soluciones salinas, y en-

(1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. s. w. año 1859 pág. 52

contró que todas las sales de un ácido ó de una base tenían algo característico y común que quizás permitiría fundar en ésto un nuevo y seguro método de análisis cualitativo. En las sales cuyos ácido y base eran coloreadas, persistía la coloración de los dos en una forma aditiva, de modo que la solución sólo refractaba la luz que no era absorbida por cada uno de dichos radicales.

En lo referente á los cambios de coloración de las soluciones, estudió Gladstone los que eran producidos por un aumento de temperatura, y las clasificó, según ocurriera sólo una intensificación en el color primitivo ó un cambio completo en él.

El meconato de hierro y Br_3Au , rojos; $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ anaranjado y FeCy_6K_4 amarillo presentan un color más intenso en caliente que en frío.

En algunos casos que se producían cambios completos de la coloración, lo atribuía á variaciones en las constituciones de la sal, como con el Cl_3Fe , Cl_2Ni , Cl_2Cu , Cl_2Co , etc.

Tanto para el Cl_2Co , como para el Cl_2Cu , admitía la existencia de diversos hidratos en solución, pero en cuanto á las demás sales no sé de qué naturaleza eran las modificaciones que suponía.

De las diversas interpretaciones dadas en general sobre estos fenómenos de coloración, vamos á detenernos principalmente en dos, sostenida una por Ostwald, y la otra por Hantzsch; y al ocuparnos de las soluciones de Cl_2Co trataremos algunas otras teorías que han sido más ó menos extendidas á otros casos análogos.

Ostwald explica todos estos fenómenos por medio de la teoría de la disociación electrolítica de las sales. Disolvemos una sal coloreada en el agua, en una dilución tal que se halle completamente disociada en sus iones $\text{A}^- + \text{Me}^+$. Si esta solución es coloreada, es lógico aceptar que los iones tienen color. Por otra parte, dijimos ya, que, por lo general, las soluciones de un mismo metal, estando éste al mismo grado de oxidación, presentan el mismo color. Así las sales de Fe^{+++} son amarillas, las de Cu^{++} azules, las de Fe^{++} verdosas, las de Co^{++} rojas, etc. También ciertos grupos ácidos comunican siempre

una misma coloración á sus sales en solución: MnO_4' verde, MnO_4' violeta, CrO_4'' amarillo, $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ anaranjado, etc. Se explica la persistencia de dichos colores en las soluciones, aceptando que son los *iones* los que los producen.

Ostwald ha efectuado estudios espectroscópicos de un gran número de soluciones salinas y ha comprobado que para cada ion (soluciones muy diluídas) coloreado, existía una banda de absorción característica.

Esta teoría explica los fenómenos de coloración en forma muy sencilla. Tomemos el caso típico del Cl_2Cu . Esta sal es amarilla, sus soluciones concentradas son verdes, y diluídas azules. Calentando á éstas, ó agregándole HCl , su color vira al amarillo pardo. La interpretación de estos fenómenos sería la siguiente: El Cl_2Cu , anhidro, *no disociado* en sus iones, es amarillo, y el ion Cu es azul, color que aparecerá en sus soluciones, mientras esté en presencia de *iones incoloros* como el Cl' .

El color azul de las soluciones diluídas de Cl_2Cu , es evidentemente producido por el Cu ión; el color verde de las soluciones concentradas, es efecto de la superposición del azul del ion Cu , y del amarillo de la sal anhidra no disociada. Finalmente, el color amarillo parduzco que producen el calor y el ClH en las soluciones de Cl_2Cu , es debido á una retrogradación de la ionización de esta sal, lo que hace aparecer el color de la sal no disociada.

En igual forma se puede explicar los cambios de color ocasionados por la formación de iones complejos, caso en el que al desaparecer el ion simple, desaparece su color.

Una teoría tan simple encontró grandes entusiastas, que hasta llegaron á creer que se podría hacer determinaciones colorimétricas del estado de ionización de una sal.

En el año 1891, G. Magnanini inició la publicación de una serie de memorias, en las que hacía una crítica á las ideas de Ostwald, basándose en determinaciones espectrofotométricas que efectuó sobre soluciones de diversas sales coloreadas.

En la primera de ellas (1) estudió las soluciones acuosas

(1) «Gazzetta Chimica Italiana» (3.1) vol. 1, pág. 131.

de SO_4Cu , $(\text{NO})_2\text{Cu}$, SO_4Ni , y MnO_4K , á distintas concentraciones y en presencia de ácidos y sales fuertemente disociadas y llega á la conclusión de que *«la coloración en solución acuosa es independiente de la disociación electrolítica»*.

Posteriormente, en colaboración con T. Bentivoglio (1) determinó G. Magnanini los grados de disociación electrolítica (por medio de las conductividades) y los valores de extinción molecular para algunas rayas del espectro de las soluciones de los cromooxalatos alcalinos: $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $(\text{NH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Na}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ostwald había encontrado que todas estas sales, en soluciones muy diluídas, tenían un espectro de absorción característico, que lo atribuía al ion $(\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$ y estos autores obtienen fotografías de los espectros de las soluciones concentradas (20-25%) que tampoco difieren entre sí. En resumen, expresan como resultado de sus investigaciones, que *«los cromooxalatos alcalinos aun en soluciones concentradísimas presentan idénticos espectros: la absorción luminosa de estas sales es absolutamente independiente del grado de la disociación electrolítica»*.

Más tarde, Magnanini considera la teoría de Ostwald como única capaz de interpretar algunos fenómenos de coloración. He aquí la traducción de la parte de la memoria en lo que á esto se refiere (2):

«Un comportamiento muy particular, que es un espléndido ejemplo en favor de la hipótesis de Ostwald, es el presentado por el éter dicloroquinondimalónico. Esta sustancia que sólida es amarillo-clara, es casi completamente insoluble en el agua fría; la solución saturada conduce apenas la electricidad. Pero si se calienta el éter en agua hasta la ebullición, se disuelve una pequeña cantidad, la solución toma una débil coloración azul, y conduce mejor la corriente eléctrica. Por enfriamiento se decolora el líquido, precipitando el ácido. Agregando una traza de ál-

(1) «Gazzeta Chimica Italiana» (1893) vol. II pág. 444.

(2) «Gazz. Chim. Italiana» (1895) 26. pág. 95.

cali, se disuelve el ácido en frío y se obtiene un líquido de intenso color azul.

»Evidentemente el ion $C_6Cl_2 [C. (COOC_2 H_5)_2] O_2$ es de color intensamente azul. En efecto, las soluciones del éter en el H_2O hirviendo, que contienen en débil proporción dicho ion, son débilmente azules; no puede atribuirse este color á trazas de álcali ó salificación de la substancia, puesto que por enfriamiento se decoloran estas soluciones. Me parece que sin aceptar la hipótesis de la coloración de los iones, sería imposible explicar este comportamiento tan característico del éter dicloroquinondimalónico.

»En conclusión: las investigaciones descritas en esta nota me conducen á considerar que en ciertos casos la hipótesis genial de la coloración de los iones es muy útil para explicar los hechos observados. Para estos casos, que son por ahora bastante pocos, se presta muy bien la hipótesis de Ostwald; se puede decir que es para estos casos, que ella adquiere un gran grado de probabilidad; parece, en cambio, que en general el color de los iones no es sensiblemente diferente del color de la sal no disociada».

Aun el año pasado, publicó Magnanini una nota (1) «Acerca de la pretendida coloración de los iones», en la que insiste sobre sus ideas en contra de las de Ostwald, considerando que el color es una propiedad específica de ciertos elementos, y que depende de su grado de oxidación (las ideas de Gladstone) que lo comunican á las moléculas de que forman parte, ó sino quizás se trata de fenómenos más complejos que aun no han podido ser aclarados

A. Hantzsch, que tampoco acepta la interpretación iónica del color y sus cambios en las soluciones salinas, ha fundado una «teoría química», como él la llama, con la que explica estos fenómenos, aceptando sólo la formación de cuerpos más ó menos saturados.

«Las substancias que cambian de color, dice este autor (2),

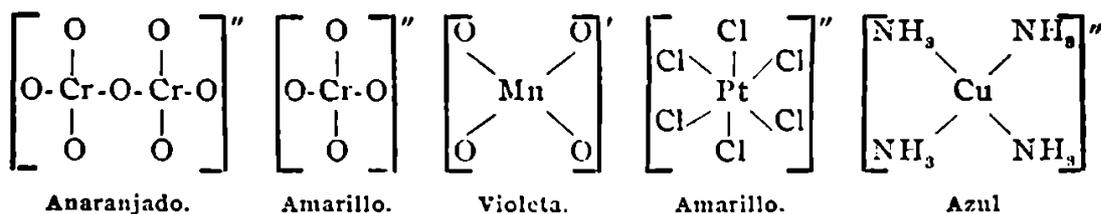
(1) «Gazz. Chim. Italiana», 1911, vol. II, pág. 425.

(2) Berichte der D. Ch. Gesellschaft (1908) t. 41 pág. 1216.

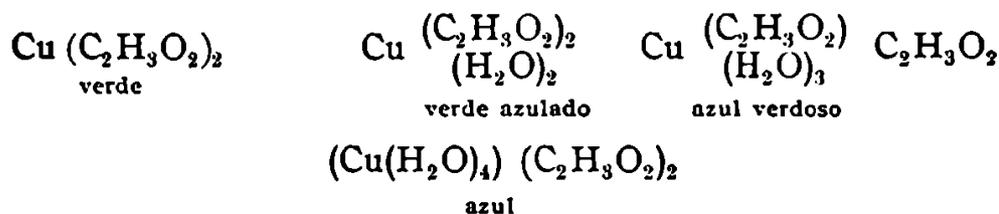
sean elementos coloreados como el I_o; no electrolitos orgánicos como los Polinitrobenzoles, Azobenzol y Quinona; electrolitos ácidos como el Azobenzosulfónico y Oxiazobenzol, anhídridos básicos como Aminoazobenzol, ó finalmente, sales anhidras como SO₄Cu ó Cl₂Co, poseen todas, en diverso grado, una misma propiedad. No están saturadas, y pueden por lo tanto adicionar á sus moléculas otras sustancias (sean elementos como H ó halógenos, ó disolventes como H₂O, NH₃, C₂H₆O, etc.). Estos productos de adición, son algunos directamente aislables (Hidratos de Cl y de Br, hidratos y amoniacatos de las sales de Co y Cu, hidratos de Oxiazobenzoles, combinaciones de los polinitrobenzoles con aminas aromáticas é hidrocarburos) otros revelables indirectamente (hidratos y alcoholatos de I_o, de éteres nitrofenólicos, de Quinonas). Por lo general son estos productos de adición sustancias coloreadas, casi sin excepción, y de color más ó menos diferentes. Así, el grado de variación en la coloración, depende de la mayor ó menor cantidad de disolvente que incorpore á su molécula».

Por lo tanto, el color de las soluciones depende del «Complejo» ácido ó básico que encierra, y no variará mientras esté combinado con grupos ó átomos *incoloros*. En estas condiciones, podrá haber cambios de coloración, por adición del disolvente, por variación en la temperatura, por formación de nuevas sales ó por ionización.

Así que disolviendo sustancias completamente saturadas, no debe variar su color, que es lo que sucede con los permanganatos, cromatos, bicromatos, cloroplatinatos y sales complejas del Cr, Co, etc. Puede, sin embargo, como hemos ya visto, producirse cambios de coloración, fácilmente interpretables por fenómenos de isomería. Pero cada complejo molecular, en el que el elemento que hace de núcleo está completamente saturado, tiene un color propio:



En el caso de que no existen complejos aislables, es decir, que son éstos inestables, ó estables sólo en presencia de un gran exceso del disolvente necesario para formar el complejo, debe aceptarse la existencia de complejos intermedarios (Zwischen-Komplexe) entre la sal sólida y disuelta, que se formarían según la concentración de la solución y cuyos colores variarían entre los de los extremos. Hantzsch expone el ejemplo del acetato de cobre en el que supone las fases siguientes:



Es de advertir, además, que este autor no desecha por completo las ideas de Ostwald. Acepta que los iones pueden tener poder absorbente para algunas radiaciones y quizás para las mismas que absorbe la sal no disociada, pero no cree que baste esto para explicar los fenómenos de coloración. Vemos la importancia que le da á la acción química del disolvente, y á las modificaciones que en su composición sufre la substancia en solución. Además, la teoría de Hantzsch es mucho más vasta, pues se extiende también á los no electrolitos, quiere abarcar toda la química, orgánica é inorgánica, y no sólo se refiere á los cuerpos en solución, sino que intenta hacerla extensiva á las substancias sólidas.

Otra teoría relativa á las substancias disueltas, que considera especialmente la acción del disolvente, es la de los *Solvatos*, ideada por Harry C. Jones. Este autor, supone que las teorías de las soluciones diluídas, en lo referente

á propiedades coligativas y conductividad eléctrica, son aplicables á las soluciones no diluídas, y llega racionando sobre esta base, é interpretando los datos experimentales, á la necesidad de admitir que los iones formados por disociación de la sal disuelta se combinan con el disolvente, formando *solvatos* que se comportarían como unidades activas á la par de las moléculas y de los iones aislados.

Con estas ideas puede interpretar gran número de las anomalías observadas en las determinaciones tonométricas de pesos moleculares de las sales, pues considera que la porción de disolvente unido á los iones, pierde su carácter de tal, por lo que la solución es en realidad más concentrada de lo que sin esta suposición se consideraría.

No me ha sido posible conseguir mayores datos sobre esta teoría, pues sólo han llegado á mis manos extractos de las memorias de Jones y su escuela, y no sé, por lo tanto, si han intentado interpretar por medio de los Solvatos los fenómenos de coloración de las soluciones salinas. Es muy probable que exista algo hecho al respecto, pues parece que los metales tienen por igual la aptitud de formar complejos y solvatos.

* * *

Vemos, en conclusión, que hay aún mucho por hacer, para llegar á una interpretación general de los fenómenos de coloración de las soluciones, y que indudablemente se va adelantando, por lo menos en la forma de plantear la cuestión.

Pero mientras no tengamos un conocimiento completo del comportamiento de algunas de las sales coloreadas más importantes, y podamos aunque sea aisladamente interpretar los hechos observados sobre cada una de ellas, naturalmente que nos será más difícil, por no decir imposible, llegar á una teoría general aplicable á todos los casos. Y tenemos justamente, que, aun en casos muy estudiados como el del Cl_2Cu y Cl_2Co , no se ha llegado aún á una explicación satisfactoria de los fenómenos que presentan.



PARTE ESPECIAL

Después de haber tratado en forma general la cuestión de color y cambios de coloración en las soluciones minerales, vamos ahora, en las siguientes páginas, á ocuparnos especialmente del caso presentado por algunas soluciones de cobalto, que es indudablemente uno de los más interesantes.

A esta parte especial, á su vez, la he subdividido en dos: una teórica y otra experimental.

En la primera expondré los fenómenos de coloración presentados por dichas soluciones de cobalto, las teorías emitidas para interpretarlos, y los medios que poseemos para emprender el estudio de un problema de esta naturaleza.

En la segunda parte haré figurar mi contribución personal: los datos experimentales y la forma en que los he obtenido. Por último, una interpretación de estos datos, y las conclusiones que creo poder sacar.

Cambio de coloración en las soluciones de Cl_2Co

Las soluciones de Cl_2Co han sido muy estudiadas por los interesantes cambios de coloración que presentan bajo la acción de ciertos agentes físicos ó químicos, y si bien existen, como veremos más adelante, varias teorías que tratan de interpretar estos fenómenos, ninguna de éstas ha podido todavía explicar satisfactoriamente y con la generalidad necesaria, todos los hechos observados.

Daremos breves datos sobre las propiedades que nos interesan del Cl_2Co , y de los hidratos que forma; expondremos luego los fenómenos de coloración que presentan sus soluciones acuosas y no acuosas, y finalmente nos detendremos en el estudio de las teorías á las que anteriormente nos hemos referido.

El Cl_2Co , obtenido por la acción de una corriente de Cl_2 sobre Co metálico caliente, es un polvo cristalino de color azul celeste, muy lentamente soluble en agua. Expuesto al aire ambiente absorbe agua, variando al mismo tiempo su color, hasta formar el hidrato $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ color rojo, muy fácilmente soluble en agua.

$\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puede obtenerse haciendo cristalizar las soluciones de Cl_2Co , por concentración y enfriamiento; se depositan cristales rojos monoclinicos muy estables en las condiciones del ambiente, y es la sal que se encuentra comúnmente en el comercio.

Evaporando á 100° hasta sequedad, y libre del contacto del aire, una solución en alcohol absoluto de $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se obtiene una masa cristalina de color azul violáceo constituida por el hidrato $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Puede obtenerse también este monohidrato calentando directamente á 100° los cristales de $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; éstos pierden $5\text{H}_2\text{O}$ y se transforman en $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$ que obtenido en esta forma se presenta como una masa cristalina de color violeta obscuro.

Hay, además, otro hidrato $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de color rojo con un tinte violáceo y que se obtiene calentando el hexahidrato durante 4 - 5 horas á $50^\circ - 52^\circ$ (1).

Tenemos en el Cl_2Co y sus hidratos una cierta gradación en sus colores á medida que el agua que contienen aumenta: la sal anhidra es azul celeste, monohidratada azul violácea, dihidratada roja violácea y hexahidratada roja. Los dos hidratos inferiores tienen coloraciones intermediarias entre el azul y rojo correspondiente á los colores de Cl_2Co y $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Pero no hay que olvidar que el Cl_2Co anhidro es celeste y no azul, dato que parecen no tener en cuenta algunos autores al considerarlo como causa del color azul índigo que suelen presentar sus soluciones.

Con la idea de que el color celeste presentado por el Cl_2Co anhidro fuese un efecto de refracción de la luz, como sucede con muchas sustancias en granos finos que presentan otro color que el que les corresponde (p. ej.: el vidrio de cobalto, de color azul intenso, pulverizado es celeste claro) observé en el microscopio, cristales de Cl_2Co sumergidos en líquidos que no lo disolvían (xilol, bálsamo de Canadá) pero presentaban siempre el mismo color á pesar de que el índice de refracción del medio variaba mucho (soluciones más ó menos diluídas de bálsamo del Canadá).

Pasemos ahora en revista los fenómenos de coloración presentados por las soluciones de Cl_2Co :

CAMBIOS DE COLORACIÓN EN LAS SOLUCIONES ACUOSAS.—

El Cl_2Co y sus hidratos son muy solubles en agua: el color de estas soluciones á la temperatura ambiente varía del rosado al rojo oscuro, según sus concentraciones. Pero si á una solución concentrada la calentamos, observaremos que á medida que su temperatura aumenta, su color va variando hacia el violeta, y se pone finalmente azul índigo; la

(1) En el «Handbuch der Anorganischen Chemie» de Gmelin-Kraut t. V., página 250, hay gran número de datos sobre estos hidratos y otros de existencia no comprobada.

temperatura á la que se produce este cambio de color, así como la intensidad de éste depende de la concentración de la solución.

Hay algunas sustancias que tienen la propiedad de exaltar el fenómeno, siendo el HCl una de las que más enérgicamente actúa. Si á una solución no muy diluída de Cl_2Co , pero que por calentamiento no alcance á producir el cambio de coloración, le agregamos HCl, veremos que con cantidad suficiente de éste, podemos llegar á producir la coloración azul aun á la temperatura ambiente. El SO_4H_2 se comporta en igual forma.

Algunos cloruros de bases enérgicas: Cl_2Ca , Cl_2Mg , ClNa , ClK , ClLi , etc., agregados á las soluciones Cl_2Co pueden producir soluciones azules á la temperatura ambiente, ó cuando menos, disminuyen la temperatura á la que se produce el cambio de color.

Igualmente, agregando á soluciones concentradas de Cl_2Ca ó Cl_2Mg , unas gotas de una solución también concentrada de Cl_2Co , aquéllas toman una coloración azul.

En cambio hay otros cloruros metálicos: Cl_2Zn , Cl_2Hg , Cl_3Bi , Cl_4Sn , etc., que agregados á las soluciones aun concentradas de Cl_2Co impiden la producción del fenómeno de coloración; y aun más: si á una solución azul de $\text{Cl}_2\text{Co} + \text{Cl}_2\text{Ca}$ (ú otro cloruro que actúe como éste) le agregamos Cl_2Zn , Cl_2Hg , etc., su coloración vuelve al rojo primitivo de la solución pura de Cl_2Co .

El alcohol puro, agregado á las soluciones acuosas de Cl_2Co , aun muy diluídas, actúa en igual forma que HCl, Cl_2Ca , etc.

CAMBIOS DE COLORACIÓN EN LAS SOLUCIONES NO ACUOSAS. — El Cl_2Co es soluble y en grandes proporciones en diversos disolventes orgánicos.

Las soluciones alcohólicas son todas azules, y este color vira al violeta y al rojo por adición de agua, fenómeno que utiliza Winkler para dosaje colorimétrico de pequeñas cantidades de H_2O . Una solución al 1:10.000 de Cl_2Co en

$C_2H_5.OH$ es incolora, pero por calentamiento se colorea de azul.

Las soluciones de Cl_2Co en benzonitrilo y en piperidina son de color azul intenso; se ponen verdosas con el tiempo y dejan por concentración una masa amorfa, verdosa.

Cl_2Co deshidratado á 140° se disuelve en la acetona dando soluciones azul obscuro, que también se ponen algo verdosas con el tiempo.

Las soluciones en CH_3OH son rojizas cuando diluídas, y azules las concentradas.

Ocupémonos ahora de las diversas teorías que tratan de explicar estos fenómenos de coloración.

TEORÍA DE LOS HIDRATOS. — El hecho de que el Cl_2Ca , SO_4H_2 , ClH , $C_2H_5.OH$, todas substancias deshidratantes, activan el cambio de coloración en las soluciones de Cl_2Co , y por otra parte, de que la sal anhidra es azulada, y la débilmente hidratada es azul violácea, sugirieron la idea de que estos cambios de coloración eran debidos á deshidrataciones que sufría el hidrato $Cl_2Co.6H_2O$, en el seno de sus soluciones.

Aunque es difícil imaginarse una deshidratación en una solución acuosa, no debemos considerarla imposible, pues Berthelot demostró con sus medidas calorimétricas, que el HCl , á pesar de su avidez por el H_2O , puede encontrarse al estado anhidro en sus soluciones acuosas concentradas, é igualmente algunas sales como CH_3COONa , SO_4Na_2 , etc. (1).

Pero debemos considerar, ante todo, que el color presentado por las soluciones azules de Cl_2Co , dada su gran intensidad no puede ser nunca atribuído al Cl_2Co anhidro, de color azul celeste.

En cuando al $Cl_2Co, 2H_2O$ es rojo violáceo, de manera que sólo el $Cl_2Co.H_2O$, podría producir el color azul índigo.

El $Cl_2Co.H_2O$, según lo describe Potilitzin (2) que es partidario de esta teoría de los hidratos, se presenta en agu-

(1) Berthelot: Essai de mécanique chimique, t. II., págs. 152 y 161.

(2) Berichte der D. G. Gesellschaft, 1884, pág. 276.

jas sedosas violetas. « Observadas en el microscopio, agrega, presenta la masa cristalina una estructura celular, es transparente y en capas muy delgadas casi incolora. En capas más espesas, donde se superponen los cristales, presentan éstos un color violeta de distintos tonos, y aun en capas mayores la luz que atraviesa longitudinalmente los cristales es azul, *casi del color de una solución alcohólica concentrada de Cl_2Co* ».

Por otra parte, Russel⁽¹⁾, basado en sus estudio sespectroscópicos de las soluciones de Cl_2Co , llega á apoyar la teoría de los hidratos. Él observó una notable semejanza en los espectros de absorción de mezclas fundidas de Cl_2Co y cloruros alcalinos, con los de diversas soluciones azules en $\text{CH}_3.\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_5 (\text{OH})_3$, y algunos éteres, atribuyendo esta semejanza á la común existencia, en estos diversos medios, del Cl_2Co *anhidro ó no combinado*.

Hartley ha hecho también un estudio muy completo de los espectros de absorción de las soluciones de Cl_2Co y ha obtenido sus fotografías, en las que muy claramente puede verse la relación que existe entre ellos. Se nota así que en las soluciones clorhídricas de Cl_2Co , y en las de Cl_2Co adicionada de Cl_2Ca , hay algo de común con la solución igual obtenida por simple calentamiento de una roja de Cl_2Co . Hartley también admite que eso común, es el cloruro anhidro.

Luego Wyruboff⁽²⁾ y Potilitzin⁽³⁾, basándose en el comportamiento del hidrato $\text{Cl}_2\text{Co}.6\text{H}_2\text{O}$ á temperaturas crecientes llegan á explicar los fenómenos de coloración de las soluciones de Cl_2Co , aceptando la formación de $\text{Cl}_2\text{CoH}_2\text{O}$ en determinadas condiciones (calor, deshidratantes, etc.).

Esta teoría no soporta una severa crítica, en la forma que ha sido sostenida.

Ante todo podemos notar que si bien los que la sostienen aceptan una deshidratación del $\text{Cl}_2\text{Co}.6\text{H}_2\text{O}$, unos la hacen llegar hasta Cl_2Co , H_2O , y otros hasta Cl_2Co .

(1) The Chemical News 51 (1885), pág. 259.

(2) Bulletin de la S. Ch. de France (3) 1891 t. 5. pág. 460.

(3) Berichte der D. Ch. Gesellschaft. 1884, pág. 276.

Suponiendo que el color azul sea debido á $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ¿cómo explicar la idéntica coloración aparecida en las soluciones de Cl_2Co en alcohol absoluto ú otros disolventes anhidros?

Y si aceptamos que esa coloración azul es debida al Cl_2Co anhidro, olvidamos que esta sal es celeste y no azul índigo.

De las soluciones azules por la acción de HCl , con cantidad suficiente de éste puede hacerse precipitar en caliente el $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}$, pero en frío, á 0° , aunque la solución es también azul, sólo puede separarse el Cl_2Co , $6\text{H}_2\text{O}$, rojo.

En un interesante estudio hecho por Engel ⁽¹⁾ sobre estos fenómenos, en el que él funda su hipótesis, de la que más adelante nos ocuparemos, hace una severa crítica á la teoría de los hidratos y entre otras objeciones expone las siguientes:

Un ácido de composición $\text{HCl} + 6.5 \text{H}_2\text{O}$ da soluciones azules de Cl_2Co . Medidas calorimétricas demuestran que la afinidad por el H_2O de un HCl de la dilución empleada es muy inferior á la del Cl_2Co anhidro. Así que Cl_2Co es aún capaz de deshidratar el $\text{HCl} + 6.5 \text{H}_2\text{O}$, en vez de lo inverso, según lo requeriría la teoría de los hidratos.

Al considerar el poder deshidratante de ciertas sustancias que producen el cambio de coloración, no se ha tenido en cuenta la acción pasiva que tienen otras no menos ávidas del H_2O como la glicerina y menos aún las de acción francamente opuesta como el Cl_2Zn que es un enérgico deshidratante.

Vemos, pues, que no es lógico atribuir el color azul intenso de las soluciones de Cl_2Co á la formación de esta sal anhidra ó de su monohidrato.

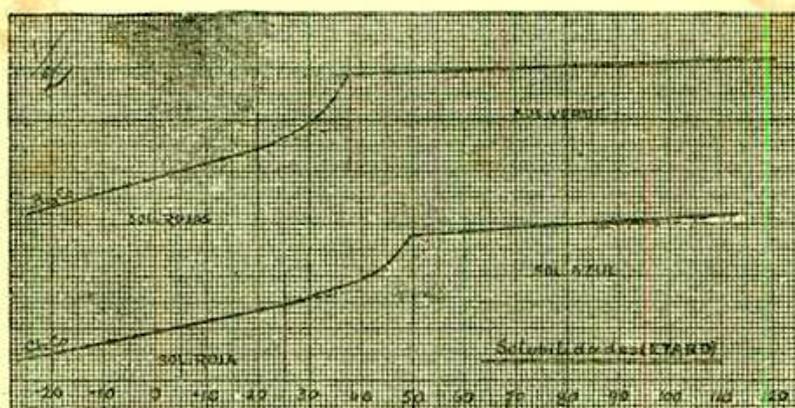
Es indudable que la sal presenta modificaciones en su molécula, á la par que en su coloración, como lo demuestran las curvas de solubilidad, tensiones y conductividad de sus soluciones á diversas temperaturas.

A. Etard, en un trabajo aparecido en los Comptes Rendus de l'Academie de Sciences de París ⁽²⁾ titulado «*La coloración*»

(1) Bulletin de la S. Ch. de France (3) 1891 t. 6. pág. 239.

(2) Año 1891. t. 113. pág. 699.

cion de las soluciones de Cobalto, y el estado de las sales en solución» con la idea de que la solubilidad del Cl_2Co podrá revelar evidentemente si á distintas temperaturas hay variaciones en su constitución, ha construído las curvas de solubilidad del Cl_2Co y del Br_2Co que presenta también fenómenos análogos.



Puede notarse bien claramente que cada curva está constituida por dos trazos rectos, unidos por una inflexión y con esto de notable: para el Br_2Co la primera sección recta, hasta 20° , corresponde á soluciones de coloración francamente roja; á dicha temperatura toma un tinte verdoso que á los 35° aparece francamente verde, punto donde comienza la segunda sección recta, y Etard ha observado que aun á 320° el color de la solución es verde.

Idéntica cosa sucede con el Cl_2Co ; la recta hasta 25° corresponde á soluciones rojas, entre 25° y 50° éstas son violetas, y de 50° en adelante donde se extiende la segunda recta, las soluciones son azules, aún á 300° .

Etard atribuye estos fenómenos á la existencia de distintos hidratos en solución (en las azules quizás el $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cree que aun en el caso del Br_2Co sería posible obtener soluciones azules si se pudiese calentarlas á mayores temperaturas. Agrega él, para apoyar esta suposición, que ha conseguido dichas soluciones azules, con la ayuda de agentes deshidratantes: así agregando Br_2Co á una solución saturada de Cl_2Mg , ésta toma color azul.

Charpy (1), estudiando las tensiones á distintas temperaturas de una solución al 32 % de Cl_2Co , llega á conclusiones análogas que Etard, pero duda si éstos fenómenos son debidos á variaciones en la hidratación ó á modificaciones moleculares. Además las temperaturas de transición, y las inflexiones en la curva no coinciden, lo que se explica, dado las distintas concentraciones de las soluciones con las que han operado.

Finalmente Trötsch (2) estudiando la conductividad de las soluciones de Cl_2Co , ha observado que el coeficiente térmico no es constante, sino que aumenta al principio y luego disminuye (en una solución al 24.3 %) ó en otras palabras, que la curva de conductibilidad de dichas soluciones á diversas temperaturas, presentan una inflexión entre 40° y 50° . Esta variación ha sido notada también por Donnan y Basset en soluciones al 32 %.

Estas variación en las constantes físicas anotadas, sólo nos demuestran que hay una variación en la constitución de la sal disuelta conjuntamente con sus cambios de color, pero no nos permiten afirmar en que consisten dichos cambios y si se trata ó no de fenómenos de hidratación.

Según mi manera de ver, en estos fenómenos de coloración hay que tener muy en cuenta la acción del disolvente, sea agua ú otro líquido, pues probablemente intervienen aquí fenómenos no tan sencillos como una hidratación ó deshidratación, sino asociaciones complejas de disolvente y sustancias disueltas y al mismo tiempo modificaciones en el estado molecular de la sal.

TEORÍA DE BERSCH.—Este autor publicó, en el año 1867, una memoria (3) en la que emitía una teoría para explicar los cambios de coloración de las soluciones de Co Cl_2 basándose en una observación por él efectuada, que más tarde se demostró ser errónea. Decía Bersch haber notado que el

(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris. 1891 t. 113. pág. 794.

(2) Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann) 1890. t. 41 pág. 272.

(3) Gmelin Kraut. Handbuch der Anorganischen Chemie. t. V. pág. 254.

$\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se transformaba á 30° - 35° en una sal azul, sin descomposición y sin pérdida de peso, y sobre esto argumentó que las sales de Co pueden existir en dos modificaciones isómera, una roja y otra azul.

Potilitzin (¹) que refuta las observaciones de Bersch, no ha notado variación alguna en el $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ á temperatura menor de 50° , y la transformación que aquí sucedería, podría quizás corresponder á la que, como ya vimos, ha observado Etard estudiando la solubilidad. Potilitzin considera que á 54° se halla el punto de transformación de $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Lo que en realidad sucede, es que á 54° el $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ funde formando una solución azul índigo, la que recubre los cristales de la sal y hace aparentemente modificar su color. Manteniendo durante varias horas la temperatura, hay pérdida de H_2O hasta que se forma el hidrato $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rojo violáceo. Éste á su vez, calentado á 100° , pierde más H_2O transformándose en el monohidrato azul violáceo.

Según Bersch, el Cl_2Co formaba tres hidratos: el $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rojo, un tetrahidrato $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rojo, que se obtiene calentando el hexahidrato á 116° y finalmente el dihidrato $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que se formaba de los hidratos anteriores á 121° . Este dihidrato obtenido en esta forma, constituía una masa cristalina color violeta obscuro, y tenía un isómero rojo violáceo, que se preparaba manteniendo el hexahidrato bajo una campana con SO_4H_2 á la temperatura ambiente. Calentando cualquiera de los tres hidratos, se transformaban en sus isómeros azules, siendo inestables á la temperatura ambiente los del hexa y tetrahidrato, y estable sólo el del dihidrato.

Repetidos estos experimentos por Potilitzin y más tarde por Lescœur, se ha encontrado sólo un hexa, un di, y un monohidrato, que describimos ya el principio; y el dihidrato obtenido por deshidratación en caliente es idéntico al obtenido bajo campana con SO_4H_2 .

Bersch, para comprobar la transformación del dihidrato rojo en azul, calentaba aquél en un tubo cerrado en un

(¹) Berichte der D. Ch. Gesellschaft. 1884. t. 17.-pág. 276

extremo y afilado en el otro habiendo previamente pesado tubo + dihidrato. Cuando la sal se ponía azul, cerraba el segundo extremo del tubo y comprobaba que no había habido variación de peso. Usaba con este objeto tubos largos, y probablemente no los mantenía tiempo suficiente á la temperatura indicada, por lo que el H_2O no alcanzaba á salir del interior del tubo (1). Es lógico que luego al cerrarlo y pesarlo no notara variación de peso.

Vemos, por lo tanto, que los isómeros encontrados por Bersch no existen, y por consiguiente, desaparece el fundamento de su teoría.

TEORÍA DE ENGEL (2). — Ya expusimos algunos de los argumentos presentados por este autor demostrando la insuficiencia de la teoría de los hidratos para interpretar todos los fenómenos de coloración observados en las soluciones de Cl_2Co .

Engel, opina que la coloración azul producida por el HCl y por algunos cloruros, debe atribuirse á la formación de clorhidratos de la fórmula Cl^3CoX' ó Cl^4CoX'' según sea X un elemento mono ó bivalente y se basa en las siguientes consideraciones.

Una solución á 0° saturada de Cl_2Co y de ácido clorhídrico contiene menor cantidad de agua que la necesaria para disolver separadamente á cualquiera de estos dos cuerpos, por lo que debe aceptarse que en la solución se ha producido una condensación entre ambos. La curva de solubilidad del Cl_2Co en presencia de HCl muestra claramente, que este clorhidrato sólo existe en presencia de un exceso de HCl (3).

La propiedad que tienen algunos cloruros (Cl_2Zn , Cl_2Hg , Cl_3Sb , Cl_4Sn) de enrojecer las soluciones clorhídricas azules de Cl_2Co , se explica fácilmente por la gran tendencia

(1) Potilitzin ; loc. cit.

(2) Bulletin de la S. Ch. de France. (3) 6. — (1891) pág. 239

(3) Estos datos de solubilidad se encuentran en el "Handbuch, d. An. Ch. Gmelin Kraut. t. V" pág. 253.

que tienen aquellas sales de formar sales dobles, de manera que siendo su afinidad para con el HCl, y para con algunos cloruros (ClNa, Cl₂Ca, etc.) mayor que la del Cl₂Co, deshacen el clorhidrato de Co, formando ellos esas sales dobles, muchas de las cuales se conocen porque han podido ser aisladas.

Los cloruros de calcio, sodio, litio, etc. que actúan en forma análoga al HCl, formaría cloruros dobles ó clorhidratos azules, lo que se ve apoyado por el hecho de que Chassevenot ha podido aislar una sal de la fórmula Cl₃Co Li, 3H₂O de color azul intenso igual al presentado por las soluciones de Cl₂Co, y cuya composición concuerda con las previsiones de Engel.

Todos los esfuerzos hechos por este autor para obtener el clorhidrato de cobalto, han fracasado. Sin embargo, enfriando á—23° una solución clorhídrica de Cl₂Co, ha obtenido Engel unos largos cristales azules, que por su inestabilidad no ha podido analizarlos, pero á los que por analogía con otros clorhidratos les atribuye la fórmula CoCl₂.HCl.2H₂O ó CoCl₂.HCl.3H₂O (1).

Otro argumento presentado por Engel para demostrar que en el cambio de coloración no hay deshidratación sino formación de clorhidratos, es el siguiente: sometiendo el Cl₂Co.2H₂O á una corriente de HCl seco, no sufre variación alguna ni cambia de color, pero conforme se le agrega una gota de agua, aparece la coloración azul.

A primera vista, resulta extraña la necesaria intervención del H₂O para producir una deshidratación, pero admitiría una explicación considerando que las soluciones concentradas de HCl son las que tienen gran poder deshidra-

(1) Sabatier (Compt. Rend. 1888, t. 107, pág. 42) dice haber preparado un clorhidrato azul pálido enfriando las soluciones clorhídricas de Cl₂Co, tan inestable que no ha podido analizarlo. Engel cree que se trata sólo de un hidrato de Cl₂Co con impurezas de algún otro cloruro (Annales de Chimie Physique (6) 1889, t. 17 pág. 355. — Ditte, prepara el Cl₂Co.H₂O y Cl₂Co 1½ H₂O precipitando por enfriamiento soluciones saturadas de Cl₂Co y HCl, á distintas temperaturas. (Annales de Chimie et de Physique (5) 1881, t. 22 pág. 562. — Proust obtuvo por concentración de las soluciones azules de Cl₂Co, cristales azules de Cl₂Co (Traité de Chimie Inorganique de Pelouze et Prémy (1865) t. III, pág. 545) — No he encontrado mayores datos al respecto.

tante y no el HCl gaseoso, y por otra parte quizás no se produzca la reacción por no existir entre el hidrato y el ClH un contacto bastante íntimo, el que se produciría recién al entrar ambos en solución.

La explicación que da Engel del cambio de color de las soluciones acuosas puras de Cl_2Co por el calor, es algo más compleja.

En este caso acepta una deshidratación de la sal, es decir, que habría en solución el monohidrato $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$ de color violeta, pero el color azul sería debido á la presencia simultánea del clorhidrato de cobalto. Se ha observado que una solución concentrada de Cl_2Co , calentada, desprende vapores de HCl, por la gran hidrólisis que sufre la sal. Por otra parte, secando á $100^\circ\text{-}120^\circ$ $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se obtienen además del Cl_2Co anhidro, un oxiclورو insoluble en agua, lo que demuestra que ha habido pérdida de Cl.

Estando tan hidrolizadas las soluciones de Cl_2Co , deben contener cantidades apreciables de HCl, y según Engel, ese HCl libre se condensa con las moléculas de Cl_2Co no hidrolizadas y forma el clorhidrato azul. La mezcla de este azul, y del violeta del monohidrato es la que hace aparecer azul índigo las soluciones concentradas calientes de Cl_2Co .

Agrega este mismo autor, que si á una solución azul á 100° de Cl_2Co puro, le agregamos Cl_2Zn ó Cl_2Hg , su color vira al violeta, debido al monohidrato $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$ que sólo persiste, pues el clorhidrato es descompuesto.

Esta última interpretación dada por Engel para las soluciones acuosas de Cl_2Co solo, no soporta este argumento en contra: que el fenómeno de coloración se produce aún en presencia de trozos de Co_3Ca , CO_3Co (1) y CO_3Ag_2 . Por lo tanto no debe admitirse que el ClH libre sea necesario para que aparezca el color azul.

Aunque el autor de la teoría no lo dice, podría, sin embargo, aceptarse la formación de un cuerpo tal como

(1) Etard, loc. cit.

(CoCl_4)Co correspondiente á los otros clorhidratos aislados. Ya veremos que en otra teoría se hacen consideraciones semejantes.

La interpretación de Engel importa, sin embargo, un adelanto sobre el asunto. Volveré á ocuparme de ella cuando exponga mi trabajo experimental.

Igualmente, dejo para la segunda parte el estudio de las tintas simpáticas en cuyos fenómenos de coloración, se han buscado argumentos en pro ó en contra de estas teorías.

TEORÍA DE OSTWALD.—En su obra «Los fundamentos de la química inorgánica» (1) Ostwald atribuye los cambios de coloración de las soluciones de Cl_2Co á fenómenos de ionización. El ion Co es de color rojo, y por lo tanto las soluciones de las sales de Co en las condiciones ordinarias, y con un anión incoloro deben ser rojas, lo que concuerda con la realidad. Ahora, si nosotros hacemos retrogradar la ionización, en el caso del Cl_2Co , con otros cloruros, con el calor, etc., predominará sobre el color rojo del Co ion, el color azul de la sal anhidra ó menos hidratada, no disociada.

Esta teoría, completamente teórica, es insuficiente y no concuerda con los datos suministrados por la experiencia.

Hagamos notar, ante todo, que implícitamente Ostwald acepta la deshidratación de la sal en solución, y, por otra parte, nada dice en lo que se refiere á la acción del Cl_2Zn , Cl_2Hg , etc.

Para admitir esta interpretación de los hechos, hay que aceptar que la sal sólida $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por su color rojo puro, se halla completamente ionizada. Su no conductibilidad la explicaría Ostwald por la resistencia del medio, que impide el desplazamiento de los iones. Además, por igual ó mayor razón, las soluciones no diluídas de Cl_2Co debieran estar completamente ionizadas, lo que no corresponde á la realidad.

(1) Traducción al italiano, por F. Giolitti, pág. 654.

Finalmente, si existiera tal diferencia en la disociación electrolítica de las soluciones acuosas de Cl_2Co á diversas temperaturas, será muy fácil comprobarlo con determinaciones crioscópicas y ebulloscópicas del peso molecular del Cl_2Co disuelto en H_2O .

Esto es lo que ha hecho R. Salvadori (1). Ha determinado los valores de la constante i de Van't Hoff á 0° y á 100° con soluciones de Cl_2Cu , Cl_2Co , Cl_2Ni y Cl_2Mn con el fin de ver si comprobaba las ideas de Ostwald en lo referente á color y disociación electrolítica. Obtuvo resultados satisfactorios con el Cl_2Cu , y Cl_2Mn , pero no así con Cl_2Co . Para esta sal, los valores de i obtenidos por ebulloscopia varían entre 3.15 y 3.42. Siendo 3 el máximo teóricamente posible, Salvadori supone que las fracciones en exceso son debidas á errores experimentales, y debemos hacer notar que se trataría de errores sistemáticos, pues existen en todas las determinaciones que con Cl_2Co ha hecho. (2) Los valores de i deducidos de las medidas crioscópicas, y con soluciones de las mismas concentraciones, oscilan entre 2.94 y 2.95. Resulta, desde luego, que á 0° y á 100° , las soluciones de Cl_2Co se hallan totalmente (ó casi por lo menos á 0°) disociadas, lo que contradice francamente la teoría de Ostwald.

Además, Tarugi y Bombardini (3) han hecho determinaciones ebulloscópicas de i (2.6—2.32) que concuerdan con los valores obtenidos por crioscopia para soluciones de igual concentración por Donnan y Basset (4)

Vemos que la explicación dada por Ostwald de los cambios de coloración de las soluciones de Cl_2Co , si bien seductora por su sencillez, no corresponde absolutamente á lo exigido por los hechos.

(1) Gazzetta Chímica Italiana, 1896. vol 1, pág. 249.

(2) Dice también Salvadori que esas anomalías quizás sean debidas á que el Cl_2Co se hidrolize con formación de HCl , lo que produciría un aumento de unidades activas en solución. Esta interpretación está de acuerdo con la hidrólisis observada en las soluciones de Cl_2Co á temperaturas próximas á la ebullición y aun á menores.

(3) Gazzetta Chímica Italiana, 1900—Parte II—pág. 411.

(4) Journal of the Chemical Society, 1902 vol. 81 pág. 939.

TEORÍA DE DONNAN Y BASSET.—Estos autores han publicado en 1902 (1) una memoria en la que, después de resumir las teorías existentes para explicar los fenómenos de coloración presentados por las soluciones de Cl_2Co y de presentar una serie de argumentos contra cada una de ellas, formulan una teoría electrolítica, que indudablemente satisface con mayor amplitud á lo exigido por la experiencia.

Vamos á exponer detenidamente los nuevos datos experimentales por ellos obtenidos, y las conclusiones á que llegan, y nos ocuparemos también de una última parte de dicha memoria en la que generalizando sus resultados, tratan de interpretar la coloración de la sal al estado sólido.

Comienzan por demostrar que el agua no es un elemento necesario para la producción de los cambios de coloración, y se fundan en los siguientes hechos: La relación que existe entre la temperatura y color de las soluciones acuosas, la presentan también las soluciones alcohólicas, habiendo sólo diferencia de grados

Disolviendo Cl_2Co perfectamente anhidro en $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cuidadosamente deshidratado, se obtienen soluciones azules, las que enfriadas á -79° (mezcla de éter y CO_2 sólido) se ponen rojas, de un color semejante al de las soluciones acuosas diluídas á la temperatura ambiente.

Por otra parte, el Cl_2Co anhidro de color celeste, es rojo violáceo á la temperatura de ebullición del aire líquido (alrededor de -180°).

Hacen notar, además, que es conocido el hecho de que el SO_4Co anhidro rojo, se colorea violeta por calentamiento, y que calentado una solución en SO_4H_2 concentrado de SO_4Co , hasta la temperatura de ebullición del ácido, se colorea azul purpurino.

Finalmente, el Cl_2Zn y Cl_2Hg tienen igual comportamiento en las soluciones acuosas y en las alcohólicas de Cl_2Co , es decir, que regeneran la coloración roja, por adición á las soluciones azules.

(1) Journal of the Chemical Society, vol. 81 8/1902, pág. 930.

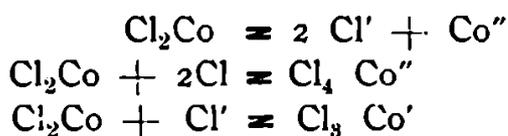
Agreguemos también que las soluciones en alcohol metílico pueden ser rojas ó azules, según la concentración, y tenemos ya una serie de argumentos para demostrar que aun en ausencia de agua se producen los cambios de coloración.

Tengamos en cuenta que estas consideraciones referente á soluciones en diversos vehículos, no nos permiten afirmar que el disolvente no desempeñe un papel preponderante en los fenómenos de coloración, pues en un caso el agua, en otro el alcohol, etc., se unirían á la molécula disuelta, para formar compuestos que bien podrían ser azules en todos los casos.

La interpretación de estos fenómenos, dada por Donnan y Basset, consiste en aceptar la formación de iones complejos $\text{Co Cl}'_3$ ó CoCl''_4 de color azul. En el fondo esta explicación es análoga á la de Engel, con la diferencia que este autor habla de sales dobles en soluciones, mientras que aquí lo consideran desde el punto de vista de la teoría de los iones.

Abegg y Bodländer han demostrado, según los autores de la nueva teoría, el papel muy importante que desempeñan en la química inorgánica estos iones complejos, que se formarían, por la unión de los iones libres primitivos á las moléculas no disociadas.

En el caso del Cl_2Co tendríamos:



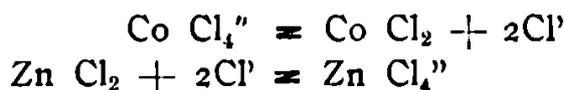
pudiendo formarse los aniones $\text{Cl}_4\text{Co}''$ $\text{Cl}_3\text{Co}'$ ó quizás ambos.

Apoyan estas consideraciones en la gran tendencia, bien conocida, que tiene el Co de formar radicales complejos con funciones ácidas.

En el caso que nos ocupa, los aniones complejos existirían en un estado de equilibrio entre la sal no disociada y los iones libres Cl' , y la concentración de cualquiera de éstos ($\text{Cl}_2 \text{Co}$ ó Cl' .) favorecería su formación. Es evidente que

agregando á las soluciones cloruros muy disociables, éstos actuarían como activantes en el cambio de coloración.

Pero es necesario para esto, que los iones metálicos simultáneamente introducidos en la solución, tengan una tendencia menor que el Co para formar aniones complejos. Esta condición la satisfacen por completo los metales de función básica relativamente grande, por ejemplo: Na, K, Mg, Ca, Li, etc. En cambio aquellos metales que tienen mayor tendencia que el Co para formar complejos electronegativos, como ser el Zn, Hg, Sn, Sb, tenderán á deshacer los aniones cobálticos, para formarlos ellos en cambio, y estas reacciones estarían representadas por:



Planteada así la cuestión, se explica fácilmente el distinto comportamiento de los cloruros que activan y de los que impiden la producción del cambio de color.

Aplicando el método ideado por Nernst, han podido revelar la formación de iones complejos. Han empleado para sus ensayos soluciones rojas y azules (por la acción de diversos agentes químicos) en agua y en alcohol.

Los resultados de los experimentos hechos con soluciones acuosas fueron:

<i>Capa inferior coloreada.</i>	<i>Capa superior incolora.</i>
1) Solución en HCl conc. de Cl ₂ Co (azul)	Solución conc. de HCl
2) Solución en Cl ₂ Mg conc. de Cl ₂ Co (azul)	• • de Cl ₂ Mg
3) Solución en Cl ₂ Ca conc. de Cl ₂ Co (azul)	• • de Cl ₂ Ca
4) Solución de Cl ₂ Co diluída	• de Cl K
5) Solución en Cl ₂ Ca + Cl ₂ Zn de Cl ₂ Co (roja)	• de Cl ₂ Ca + Cl ₂ Zn.

En los experimentos 1), 2) 3), la capa inferior azul se desplazó hacia el anodo, descendiendo del lado del catodo, y en cambio en los 4) y 5) la capa densa roja descendió en la rama del polo positivo, y ascendió en la del polo negativo

Los autores agregan que estos movimientos de la capa de separación de los dos líquidos no pueden atribuirse á efectos de las diferencias de densidades producidas por la electrólisis ó por evaporación, pues el nivel superior de la capa incolora no variaba durante la operación en cantidad apreciable.

En soluciones alcohólicas hicieron los siguientes ensayos:

<i>Capa inferior coloreada.</i>	<i>Capa superior incolora.</i>
1) Solución en $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH}$ de Cl_2Co (azul)	$\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ ó ClH en $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH}$
2) Solución en $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH}$ de Cl_2Co y Cl_2Hg (roja)	$\text{Cl}_2 \text{ Hg}$ en ,
3) Solución en $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH}$ de Cl_2Co y Cl_2Hg (roja)	ClH en ,

obteniendo en ellos los resultados previstos por la teoría (1).

Por otra parte, encuentran argumentos en apoyo de esta teoría electrolítica, en los resultados obtenidos por la crioscopía y ebulloscopía de las soluciones acuosas y alcohólicas de Cl_2Co y otros cloruros.

Ellos notan que agregando Cl_2Ca á una solución de Cl_2Co , aquél da valores muy altos para su peso molecular, lo que implica una desaparición de unidades activas en solución, cuando se hallan conjuntamente las dos sales. Obtienen también valores elevados para Cl_2Co , agregándolo á soluciones de Cl_2Ca , é idénticos resultados reemplazando Cl_2Ca por $\text{Cl}_2 \text{ Hg}$.

Esta disminución de unidades activas (sean moléculas ó iones) de la solución, la interpretan los autores, como resultado del nuevo estado de equilibrio en la disociación electrolítica, provocada por la adición de la segunda sal, pero cuyo resultado final serían condensaciones tales como

(1) El hecho de que en las soluciones alcohólicas de $\text{Cl}_2 \text{ Co}$ sólo existan aniones Cl_2Co^- , equivale á decir que la sal se ha polimerizado en solución teniendo la fórmula CoCl_4Co . Es más sencillo y lógico aceptar esto, aun en las soluciones acuosas calientes, que no hacer intervenir el HCl formado por hidrólisis como lo hace Engel en su teoría. Hago esta consideración con motivo de lo que al ocuparme de aquélla dije.

$(\text{Cl}_4\text{Zn})\text{Co}$, $(\text{Cl}_4\text{Zn})''$ que harían disminuir el número de moléculas y iones en solución.

Efectivamente, podría tratarse de fenómenos de esta naturaleza, aunque también admiten una explicación más sencilla. Si consideramos á los iones como partículas activas (tanto como las moléculas), y aceptamos que dichas sales en solución se hayan disociadas electrolíticamente, al agregar otra sal en solución que tenga un ion común con la ya existente, aquella producirá una retrogradación en la disociación de ésta. A esta disminución de iones en solución—corresponderían los débiles valores de ΔT obtenidos en crioscopía y ebulloscopía, y por lo tanto el aumento observado en los pesos moleculares obtenidos.

La objeción que primero me sugiere esta teoría, es la eliminación completa que hace del disolvente como parte activa en los cambios de coloración (1).

No insistamos sobre el «color de los iones», pues podemos hablar de complejos moleculares de funciones ácidas ó básicas, y estaríamos siempre dentro de la teoría de Donnan y Basset (y también dentro de la de Engel).

En cuanto á los iones, no es necesario la presencia de éstos para que las sales de Co sufran modificaciones en su color, pues las soluciones de oleato de Co en bencene, que no son conductoras de la electricidad, pueden ser rojas ó azules.

Esta teoría, aunque tiene mucha semejanza con la de Engel, es más completa que ésta, pues da una explicación más satisfactoria de los cambios de color de las soluciones acuosas por acción del calor.

Donnan y Basset, terminan su memoria dando una explicación de los colores rojo, violáceo y azul presentados por el Cl_2Co y sus hidratos.

Suponen ellos que una íntima proximidad de los átomos

(1) En el Zeitschrift für Physikalische Chemie (1905) t. 53 pág. 317. Donnan, estudiando el cambio de coloración de las soluciones de Cl_2Co , admite la intervención del H_2O en estos fenómenos, y considera que pueden existir en solución los iones $(\text{Cu}_4\text{H}_2\text{O})'$, $(\text{Cu Cl } 3\text{H}_2\text{O})'$, $(\text{Cu } 2\text{Cl } 2\text{H}_2\text{O})''$, $(\text{Cu } 3\text{Cl } \text{H}_2\text{O})'$, $(\text{Cu } 4\text{Cl})''$ (haciendo igual á 4 el índice de coordinación del Cu) cuyos colores variarían desde el azul al verde, al amarillo. hasta el pardo.

Cl y Co en la molécula dan á ésta una coloración azul, mientras que un alejamiento producido por átomos ó moléculas interpuestas, le comunicaría una coloración roja. Así, estando el Co bajo la *esfera de acción* del Cl, como sucede en la sal anhidra y en los aniones complejos $(Cl_4Co)''$ ó (Cl_3Co) , éstos son azules; en cambio en las sales hidratadas hay que aceptar fórmulas, en las que el H_2O se intercale entre Cl y Co, quizás $(Co 6H_2O)Cl_2$ y en las sales violetas podrían ser los intermediarios $(Co ClH_2O)Cl$.

Igualmente tendríamos para los cloruros dobles de Co y de Zn y de Co y Ca, las fórmulas $(Cl_4Co)Ca$ (azul) y $(Cl_4Zn)Co$ (rojo).

Si estas consideraciones son exactas, agregan, es posible que la sal sólida anhidra no tenga la simple fórmula Cl_2Co sino $(Cl_4Co)Co$, y que á la temperatura del aire líquido se desdoble dando el color rojo correspondiente á Cl_2Co en el que no hay una unión tan estrecha entre Cl y Co.

Esta interpretación no carece de fundamento, pues hemos visto ya en la primera parte, al ocuparnos de las sales complejas de Co y Cr, la acción que la mayor ó menor proximidad de grupos atómicos contenidos en la molécula, pueden ejercer sobre la coloración de ésta.

Nueva teoría de los hidratos. Nos hemos ocupado ya, en la primera parte de este trabajo, de las ideas de Hantzsch y de Jones, referentes á las condensaciones existentes en las soluciones entre el disolvente, y la substancia disuelta.

Por otra parte, hemos visto también, al tratar de la teoría de Werner, que el Co, como algunos otros metales, forma complejos moleculares que pueden contener una ó varias moléculas de agua (sales de aquoammincobalto). Si se conociera un hexahidrato azul de Cl_2Co , isómero del rojo, así como se conocen los dos hexahidratos de Cl_3Cr , sería probablemente una solución para estos fenómenos de coloración. Pero como no ha sido posible aislarlo, debemos limitarnos á interpretar los resultados obtenidos sobre las soluciones rojas y azules de Cl_2Co .

Vamos á ocuparnos de algunos de los numerosos estudios hechos sobre soluciones que presentan fenómenos de

coloración, y como veremos, todos conducen á admitir que dichos cambios deben atribuirse no sólo á formación de complejos moleculares sino también á grados variables de hidratación de los iones que se forman.

Biltz (1) estudiando el descenso crioscópico de las soluciones acuosas de gran número de sales, entre ellas el Cl_2Co , llega á la conclusión de que las anomalías observadas en los electrolitos muy disociados sólo pueden interpretarse aceptando que existe un proceso de combinación química en el fenómeno de la solución, que puede ser hidratación, formación de auto complejos ó hidrólisis de la sal.

Además, dichas anomalías, dependen del grado de aptitud que tiene la substancia considerada, para formar complejos moleculares. Esta propiedad la tiene y con caracteres muy marcados el Co, y las medidas de conductibilidad de sus soluciones demuestran que se hallan fuertemente disociadas

Lewis (2) que ha estudiado los cambios de coloración de las soluciones acuosas de Cl_2Cu , Cl_2Co , y Br_2Cu , interpreta estos fenómenos, como consecuencia de una deshidratación de los iones metálicos. Así en el caso del Cl_2Co existirían los siguientes equilibrios en la solución:

$\text{Cl}_2\text{Co} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Co} \cdot n \text{HO} \rightleftharpoons (\text{Co} \cdot n \text{H}_2\text{O})^{++} + 2\text{Cl}^-$
 pudiendo n ser diferente de los valores que toma en los hidratos conocidos.

Jones (3), basándose en su teoría de los solvatos, admite que los hidratos formados por Cl_2Co á 0° serían con 29.1 H_2O en soluciones 0.0639 Normal, y con 15.3 H_2O en las 2.76 Normal. En estas hidrataciones, creo ya haberlo dicho, hay desplazamientos en los equilibrios conforme á la ley de la acción de las masas, y á eso se debe que en las soluciones más diluídas sea mayor el número de moléculas de H_2O que se unen al cuerpo disuelto. Igualmente á un aumento de temperatura, corresponde una

(1) Zeitschrift für Physikalische Chemie (1902) t. 40 pág. 200

(2) Zeitschrift für Physikalische Chemie (1904) t. 52 pág. 224

(3) Zeitschrift für Physikalische Chemie (1906) t. 55 pág. 395

Cl_2Cu parece ser análogo al del Cl_2Co , por lo que una explicación de los fenómenos observados en una de estas soluciones, conducirá probablemente á la de la otra.

3) El comportamiento de las soluciones de Cl_2Cu y SO_4Co al ser adicionadas de un ácido fuerte, permiten sospechar un cambio en el disolvente. Los datos obtenidos parecen demostrar, que una substancia disuelta en dos disolventes miscibles en todas proporciones, se haya distribuída entre ellos, fenómeno que es especialmente aparente con el Cl_2Co .

Saca además otras conclusiones, pero no nos corresponde en esta parte ocuparnos de ellas.

Es evidente que no puede haber mayor concordancia entre las conclusiones á que llega Moore por espectroscopía, y las que hemos visto se deducen estudiando por otros métodos el problema.

Finalmente, quiero exponer los resultados obtenidos por Denham (1) estudiando el número de transporte de las soluciones acuosas y alcohólicas de Br_2Co , Cl_2Cu , y Br_2Cu en concentraciones diversas.

Ha notado dicho autor, que los números de transporte en los casos observados son constantemente negativos á medida que la concentración aumenta, lo que atribuye á la formación de *autocomplejos* tales como $(\text{Cu Cl}_3)_2\text{Cu}$ y $(\text{Cu Cl}_4)\text{Cu}$ que se disociarían en iones $(\text{Cu Cl}_3)'$ y $(\text{Cu Cl}_4)''$. Además la formación de éstos coincide con el cambio de la coloración de las soluciones de Cu y Co .

Vemos, en resumen, que todos estos trabajos modernos, que encaran el problema de los cambios de coloración en las soluciones salinas desde distintos puntos de vista, conducen á interpretar estos fenómenos como debidos á la formación de sales complejas, y al mismo tiempo de diversos hidratos no bien definidos.

De manera que confirman en parte, las ideas de Engel y de Donnan y Basset, pero tienen en cuenta al mismo tiempo la acción del disolvente, factor que, cada vez más, se hace necesario atender en el fenómeno de la disolución, y al que

(1) Zeitschrift für Physikalische Chemie (1909), t. 65, pág. 641.

antes se lo consideraba como un simple soporte material, cuyo único efecto era de mantener más alejadas las moléculas de la substancia disuelta, por lo que aproximaba el nuevo estado de ésta al gaseoso.

Indudablemente esta última manera de interpretar la disolución, se ve confirmada en muchos casos, como lo demuestra la aplicabilidad de la ley de Van't Hoff de las soluciones diluídas; y las anomalías observadas en los gases tanto en los puntos próximos á su estado crítico como lejos de él, y que han podido ser explicadas admitiendo condensaciones y acciones moleculares, corresponderían á las observadas en las soluciones, en las que, además, ayuda á la interpretación de estas anomalías, la acción del disolvente.

Esta nueva teoría de los hidratos, ó como más ampliamente la llama Jones, *de los solvatos* (1), que ya tantas interpretaciones ha podido dar sobre fenómenos anómalos observados en las soluciones, y la «teoría química» de Hantzsch, de la que oportunamente nos ocupamos, me parece que son las que más lógicamente conducirán á una explicación general de los fenómenos de coloración, por lo menos en su faz cualitativa. Estando cumplido este primer paso correspondiente á toda teoría, sólo debemos esperar un mayor número de datos experimentales, para juzgar su valor en la faz cuantitativa.

Fenómenos de coloración de otras soluciones de cobalto

Antes de exponer la parte experimental de este trabajo nos ocuparemos de otras sales de cobalto que presentan fenómenos de coloración análogos al Cl_2Co .

I_2Co . — El I_2Co obtenido por la acción de los vapores

(1) Llama *Solvatos* á las condensaciones entre substancia disuelta y disolvente, siendo éste cual fuere.

de Iodo sobre el Co metálico pulverizado, caliente, es de color verde obscuro. Forma hidratos con 2, 4, 6 y 9 moléculas de agua. $I_2Co.2H_2O$ y $I_2Co.4H_2O$ son cristales de color verde; y $I_2Co.6H_2O$ y $I_2Co.9H_2O$ son rojos.

Las soluciones de I_2Co pueden ser rojas, verdes ó azules (1).

La curva de solubilidad presenta aspecto análogo á las de Cl_2Co y Br_2Co con una inflexión entre 20° y 40° correspondiente al cambio de coloración del rojo al verde de las soluciones.

Br₂Co. — El Br_2Co es de color verde también y puede formar dos hidratos: $Br_2Co.2H_2O$ que se obtiene como una masa azul cristalina calentando á 100° el hexahidrato, y el $Br_2Co.6H_2O$ de color rojo púrpura que se separa por concentración en frío de las soluciones acuosas de Br_2Co . Ya nos ocupamos de la curva de solubilidad de esta sal, y de la manera cómo pueden obtenerse soluciones acuosas rojas, verdes ó azules.

$(SCN)_2Co$. — El $(SCN)_2Co$ anhidro presenta el aspecto de una masa cristalina de color amarillo parduzco. Se disuelve en agua dando soluciones azules al principio, y rojas cuando diluídas. Por la acción del calor las soluciones rojas, si son suficientemente concentradas, se colorean de azul.

Las soluciones alcohólicas son azules, aún las diluídas.

El $(SCN)_2Co$ cristaliza con 4 moléculas de H_2O siendo este hidrato de color rojo.

De esta sales, sólo al $(SCN)_2Co$ se le conocen combinaciones dobles del tipo $(SCN)_4Co(NH_2)_2$, $(SCN)_4CoK_2$, $(SCN)_4CoBa$ que han sido aisladas y descritas (2).

Dada la semejanza presentada por las soluciones de Br_2Co , I_2Co y $(SCN)_2Co$, que sufren cambios de coloración análogos á las de Cl_2Co , es indudable la importancia que tiene el estudio más completo de estas sales, como medio de inves-

(1) Hay autores que hablan de soluciones amarillo-verdosas, pardas, etc. Confrontar con Gmelin Kraut "Handbuch d. An.Ch." t. V. p. 264

(2) Br_2Co y I_2Co forman con las sales correspondientes de Cesio, combinaciones de la fórmula $CoBr_4Cs_2$, $CoBr_2Cs_3$, CoI_4Cs_2 que son todas verdes. Confrontar Chime Minerale de Moissan t. IV, pág. 198.

tigación para encontrar una causa común y una explicación general de estos interesantes fenómenos. Porque, como ya hemos tenido oportunidad de decirlo, el problema que nos ocupa es un caso particular de uno mucho más vasto de los planteados por la Físico-Química. En este caso tenemos el color de la solución que nos revela las transformaciones que sufre la sustancia disuelta, á medida que éstas se producen, y por lo tanto se hace más fácil un estudio descriptivo del fenómeno. Probablemente existirán transformaciones análogas en otras soluciones salinas, pero para descubrirlas habrá que recurrir á otras propiedades físicas: conductibilidad, fluidez, quizás aun absorción de las partes no visibles del espectro, etc., etc.

Vamos á exponer ahora, en el capítulo siguiente, alguno de los métodos que utiliza la físico-química, para investigar el estado de las sustancias disueltas, en el seno de sus disolventes.

Investigación del estado de las sales en solución

Si tenemos una ó varias sales disueltas y deseamos conocer el estado en que se hallan, tales son los problemas que tenemos que resolver: ¿Hay acción química entre disolvente y sustancia disuelta? ¿Sufre la sal disuelta modificaciones en su constitución sin variar su composición? ¿Hay acciones químicas entre las sales disueltas con dobles descomposiciones, condensaciones, etc.?

En muchos casos podremos responder á estas preguntas, pero habrá en cambio otros, en que nuestros actuales métodos de investigación no nos permitirán formular una respuesta categórica.

Veamos de qué medios nos valdríamos para emprender un estudio de esta naturaleza. Nos limitaremos á anunciar los métodos más importantes que poseemos y á ver si es posible

su aplicabilidad al caso que nos ocupa, pero no nos detentremos mayormente en hacer un estudio crítico de ellos.

Métodos calorimétricos.—Una sal que al disolverse produce elevación de la temperatura del disolvente, nos revela evidentemente la producción de una combinación química, pues en caso contrario debiera haber absorción de calor, como corresponde al pasaje del estado sólido al líquido de una substancia.

Berthelot nos ha enseñado á determinar, basándonos en medidas calorimétricas, el estado de hidratación de una sal en solución, y nos ha demostrado, cómo aun aquellas que forman hidratos perfectamente definidos y aislables pueden existir disueltos en el agua, en el estado anhidro.

Este método podrá darnos resultados en nuestro caso, pero no nos permitiría obtener una resolución completa del problema: ciertas condensaciones entre disolvente y substancias disueltas no pueden ser reveladas por calorimetría, bien sea por la débil energía desarrollada, ó por el gran calor específico de la solución, ó finalmente por una posible compensación entre calores de combinación y de disolución que haría pasar desapercibido al primero de estos fenómenos.

Métodos térmicos.—Estos métodos, basados en el estudio de la curva de equilibrio entre una fase sólida y una líquida, podrá permitirnos revelar la existencia de sales dobles, ó aun de los hidratos, que la substancia objeto de nuestro estudio puede formar. Bakhuis Roozeboom lo ha aplicado con éxito en el estudio de los hidratos de Cl_2Fe_3 , Le Chatelier al BO_2Li , de Coppet al ClNa , etc. (1) pero siempre queda la duda, si la substancia disuelta se halla al mismo estado que la fase sólida con la que está en equilibrio.

El estudio de la curva de enfriamiento de las soluciones de Cl_2Co , principalmente en la región en la que se produce el cambio de color, podría indicarnos la posible existencia en tales puntos de fenómenos térmicos, pero se trataría aquí de

(1) Ver E. Rengade, *Analyse Termique*, Hachette, 1909.

un estudio calorimétrico y no de lo que ahora se acostumbra llamar análisis térmico.

Solubilidad.— Hemos tenido oportunidad de hablar de las determinaciones efectuadas por Etard, y de las conclusiones á que lo condujeron. Pero, además, habiendo en nuestro caso probabilidades de formación de sales dobles en solución, un estudio de la solubilidad de estas sales, una en presencia de la otra, podrán ilustrarnos mucho con respecto á su existencia.

Ya Engel, estudiando la solubilidad de Cl_2Co en soluciones de concentraciones crecientes de HCl , notó un mínimo en la curva representativa, lo que apoya la posible existencia de un clorhidrato en solución.

Por otra parte, los conocidos estudios notables de Van't Hoff sobre solubilidad de diversas sales, unas en presencia de las otras, nos permiten esperar de una investigación de esta índole, datos que nos encaminen á una interpretación sobre el distinto comportamiento de los diversos cloruros en el problema que nos ocupa.

Métodos crioscópico y ebulloscópico.— Estos nos permitirán conocer los estados de disociación ó condensación de la sal disuelta á dos temperaturas bastante distantes, y correlacionando estos datos con los obtenidos de conductibilidad eléctrica, hemos visto ya las conclusiones que han podido sacar Jones y su escuela, sobre el estado de la sal en solución.

En cuanto á aquellas determinaciones aisladas, sólo nos permitirán revelar el número de *partículas activas* en solución, pero no podrán ilustrarnos sobre el carácter de las modificaciones que han sufrido, y el estado en que se hallan con respecto al disolvente. (1)

(1) Me refiero aquí al estudio de las soluciones diluídas, pues en las concentradas se podrían obtener criohidratos cuyo estudio correspondería al «análisis térmico».

Conductividad eléctrica. — Comprenderemos aquí, todo lo que con ella se relaciona como ser medidas de conductividad, investigación de iones complejos, números de transporte, ionización, etc. Ya hemos tenido oportunidad de ver, al ocuparnos de las teorías de Donnan y Basset, y de la de los solvatos, todo el partido que á estas determinaciones se les puede sacar. Vimos también la utilidad que le han prestado á Werner para construir su teoría sobre los complejos metalammónicos.

Viscosidad. — Kanitz, utilizando la fórmula de Arrhenius para la viscosidad de las soluciones y de mezclas de ellas, encuentra anomalías, datos mayores á los calculados, para aquellas sales que se unen formando complejos. Como he aplicado en nuestro caso este método, me ocuparé con mayor detención de él al exponer la parte experimental.

Métodos espectroscópicos. — Tratándose de fenómenos de coloración, es indudablemente este método el mejor indicado para hacer un estudio descriptivo de ellos. Por otra parte, los espectros de absorción, nos permitirán correlacionar casos aparentemente diferentes; ya nos hemos ocupado al respecto de los trabajos de Hartley, Russell y Moore relacionados con el Cl_2Co . Siendo el color una propiedad característica de la molécula, la menor variación en ésta se traducirá probablemente por una variación en el espectro. Ahora, en cuanto á lo que los datos espectroscópicos nos pueden decir del estado de la substancia en solución, es justamente uno de los problemas planteados, (relación entre constitución y color) por lo que debemos limitarnos á ampliar nuestros conocimientos sobre este punto en el campo de la química mineral. Sin embargo, la teoría de Ostwald sobre la coloración de los iones que ha sido cualitativamente corroborada en muchos casos, nos podrá guiar en la solución de éstas cuestiones.

Métodos magnéticos. — Plücker, observando el comportamiento de las soluciones metálicas sometidas á la acción de

un fuerte campo magnético, pudo clasificarlas en diamagnéticas y paramagnéticas (año 1848).

Más tarde (1885) Quincke, pudo encontrar una relación entre la magnitud del campo y el desplazamiento que producen, en condiciones adecuadas, de la superficie de las soluciones, y en 1897, Stefan Mayer y B. Jaeger, utilizando el dispositivo experimental de Quincke, encontraron que dicho magnetismo es una propiedad atómica y que el desplazamiento que se produce en las soluciones depende de la concentración de éstas en metales magnéticos.

Últimamente (1) Drapier ha estudiado estos fenómenos, que con propiedad pueden llamarse *magneto-capilares*, y ha observado lo siguiente: colocando entre los polos de un fuerte electroimán, un vaso de caras paralelas conteniendo una solución de Cl_3Fe , Cl_2Co , SO_4Mn , SO_4Ni , etc., al producirse el campo magnético se producen en sus superficies una curvatura hacia afuera, y justamente en el punto donde se ha concentrado el haz de líneas de fuerza. Este fenómeno se hace más notable superponiendo á la solución una capa de éter, que modifica la tensión superficial, y depende su producción, de la posición de los polos del electroimán con respecto á la superficie de la solución. Ahora, lo notable es, que estas modificaciones en la superficie del líquido, sólo se producen cuando hay en solución metales magnéticos al estado de *ion libre*, pues cuando se encuentran en estado coloidal, ó como ion complejo no han podido observarse. Es así que se producía el fenómeno en las soluciones citadas, pero no en las de MnO_4K , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y $\text{Fe Cy}_6\text{K}_2$, sales complejas de Co, Ni, etc., etc. M. P. Drapier ha hecho sólo estudios cualitativos en lo referente á la relación existente entre el efecto magneto-capilar y el grado de ionización de las soluciones, pero como lo dice en la memoria á la que nos hemos referido, iba á hacer un estudio simultáneo de los dos fenómenos, á fin de tratar de relacionarlos.

Vemos, pues, que este método podría quizás indicar-

(1) Journal de Chimie-Physique (1909), t. VII., pág. 385.

nos la formación de iones complejos, aplicándolo al estudio de las soluciones coloreadas, en las condiciones que presentan los cambios de coloración.

Además de los métodos expuestos, podrán prestarnos servicios, para el fin que nos proponemos, un estudio sistemático de las constantes físicas de las sales y sus soluciones: tensiones, densidades, índice de refracción, calor específico, etc. etc., siendo de interés todas las anomalías que observaremos, siempre que podamos correlacionarlas entre sí.

Quiero finalmente ocuparme de los *métodos químicos*.

Éstos, aunque tienen el inconveniente de introducir un nuevo factor, el reactivo, en el sistema que se estudia, tienen gran aplicación en el caso de formación de complejos. La desaparición de un *ion* se manifiesta de la manera más evidente por la desaparición de sus reacciones químicas. Un complejo molecular se presenta por lo general con propiedades químicas distintas de las de sus componentes. Éstos dos caracteres los utilizaremos por lo general con éxito, para conocer la formación de complejos, como en el caso de las metalamminas, los hidratos de Cl_3Cr , etc.; pero cuando se trate de *auto-complejos*, es decir, polimerizaciones ó condensaciones de una sal, ó de éstas con sus iones, entonces el reactivo químico no nos será útil, como tampoco en el caso de las hidrataciones supuestas por la teoría de los solvatos.

PARTE EXPERIMENTAL

Con la idea de que el estudio de otras soluciones de Co que presentan cambios de coloración análogas á las de Cl_2Co ayudarán á explicarnos la naturaleza de estos fenómenos, he hecho una serie de investigaciones en las soluciones acuosas de $(\text{SCN})_2\text{Co}$, que expondré en esta última parte del presente trabajo.

Al iniciar éste estudio, me propuse ocuparme especialmente del Cl_2Co , pero un mejor conocimiento de los trabajos ya existentes, me enteró de que gran número de las investigaciones que tenía proyectadas, habían sido ya efectuadas por varios experimentadores. No quiero decir con esto, que considere agotado el estudio de las soluciones de Cl_2Co , pues las razones que motivaron la modificación del plan que primitivamente tenía trazado, se encuentran en el tiempo y los elementos de que disponía para emprender un estudio de esta naturaleza.

He elegido las soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co}$, por el escaso número de datos que de ellas me ha sido posible encontrar, y además porque presenta un especial interés: la sal anhidra es de color amarillo parduzco, y se le conoce sólo un hidrato cristalino $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de

color rojo-vinoso, semejante al del $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), así que la coloración azul de sus soluciones no puede atribuirse á la presencia en ellas de la sal anhidra ó con grados inferiores de hidratación, al menos hasta que no se demuestre la existencia de estos hidratos azules.

Además, el $(\text{SCN})_2\text{Co}$ forma muchas combinaciones dobles con otros sulfocianuros metálicos, que han sido aisladas, tales como $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot \text{K}_2$ azul, $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot \text{Cs}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ azul, $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot \text{Na}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot \text{Hg}$ precipitado azul insoluble, $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot \text{Ba}$ pardo, etc.

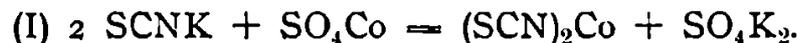
He hecho primero un estudio cualitativo del fenómeno, observando la acción que sobre él ejercen la presencia de algunos agentes químicos; efectué también unas investigaciones sobre las «tintas simpáticas» cuyos cambios de color han sido considerados análogos á los de las soluciones y finalmente he hecho una serie de determinaciones crioscópicas, ebulloscópicas, electrolíticas, etc., con la idea siempre de determinar el estado de la sal en solución.

* * *

El $(\text{SCN})_2\text{Co}$ utilizado en estos experimentos, lo preparé precipitando una solución alcohólica de SCNK con una acuosa de SO_4Co .

Precipita el SO_4K_2 y el líquido coloreado intensamente azul, contiene disuelto el $(\text{SCN})_2\text{Co}$.

En las primeras preparaciones que hice, á pesar de emplear cantidades equimoleculares de SO_4Co y SCNK , obtenía un $(\text{SCN})_2\text{Co}$ con impurezas de SCNK . Además, como observé en el precipitado blanco de SO_4K_2 la presencia de unos cristalitos rojos (SO_4Co hidratado) se me ocurrió que en la reacción:



hecha en un medio alcohólico en el que son insolubles el

(1) Forma quizás además otros hidratos $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{SCN})_2\text{Co} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de color amarillo rojizo, pero no han sido aún comprobados. Anorg. Chem. Gmelin-Kraut, t. V, pág 285.

SO_2K_2 y SO_2Co , quizás pudiera formarse un equilibrio como se notan en otros casos análogos, p. ej.:

(II) $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Na} \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{Ca} + \text{SO}_4\text{Na}_2$ (en soluciones acuosas). Este equilibrio impediría una formación cuantitativa del $(\text{SCN})_2\text{Co}$ en la reacción (I) pero podría hacerse desplazar la reacción en el sentido del miembro de la derecha de esta ecuación, aumentando las cantidades de SCNK ó SO_4Co .

En un nuevo ensayo, hice actuar un exceso de SO_4Co y obtuve así una sal tan pura como lo demuestran los datos que doy más adelante.

La solución alcohólica de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ obtenida en la forma ya dicha, previamente filtrada, la concentré por destilación á presión reducida (1) hasta obtener un líquido que cristalizaba por enfriamiento. Estos cristales los redisolví en alcohol, y en esta forma procedí para varias cristalizaciones sucesivas. Los cristales obtenidos finalmente, coloreados de azul por las aguas madres, los disolví en exceso de agua, y concentré á presión reducida repitiendo varias veces esta operación, para eliminar el alcohol de la solución. Finalmente obtuve un líquido color rojo violáceo obscuro, cuyo título procedí á determinarlo exactamente, para luego utilizarlo en todas las determinaciones posteriores.

El ácido sulfocianico lo determiné por precipitación en frío con solución nítrica de NO_3Ag , filtrado en crisol Gooch y secándolo en la estufa á 130° - 140°

El Co lo dosé por electrólisis (método Gibbs) transformando el $(\text{SCN})_2\text{Co}$ en SO_4Co .

Los datos que obtuve fueron:

- 1) de 1.2963 grs. solución precipitaron 0.7946 grs. de SCNAg equivalentes á 0.41923 grs. $(\text{SCN})_2\text{Co}$; título de la solución: 32,34 grs. $(\text{SCN})_2\text{Co}\%$ grs. solución.
- 2) de 1.2060 grs. solución precipitaron 0.7402 grs. de SCNAg equivalentes á 0.3905 grs. $(\text{SCN})_2\text{Co}$; título de la solución: 32.38 grs $(\text{SCN})_2\text{Co}\%$ grs. solución.

(1) Efectuando esta concentración en una cápsula calentada en baño maría, la sal resultaba muy impura.

3) de 0.8768 grs. solución se depositaron por electrólisis 0.0953 grs. Co que corresponden á 10.87 grs. Co% grs. solución. Para un título de 32.36 % $(\text{SCN})_2\text{Co}$ corresponden 10.897 grs. Co %.

Así que 100 grs. de la solución contienen 32.36 grs. de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y como su densidad á 15° (determinada con picnómetro) es de 1.2614, corresponde á 2.33 Normal. El peso molecular del $(\text{SCN})_2\text{Co}$ es de 175.14.

Fenómenos de coloración de las soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co}$

Los cambios de coloración presentados por las soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co}$, son completamente idénticos á los del Cl_2Co , pero como aquella sal es mucho más soluble que ésta en H_2O , pueden obtenerse soluciones acuosas de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ azules en frío, lo que no sucede con Cl_2Co .

Las soluciones en líquidos orgánicos, alcoholes etílico y amílico, acetona, cloroformo, etc., son azules, y las soluciones acuosas diluídas son rojas.

Por elevación de la temperatura se colorean éstas de azul en proporción á su concentración.

La solución 2.33 N. de color rojo oscuro con un tinte violáceo, á la temperatura ambiente, es á los 50° netamente violeta y á los 85°-86° de color azul índigo; por enfriamiento, ya á los 78° es violeta algo azulado, y á los 48° rojo violáceo.

El comportamiento de los agentes químicos en la aceleración ó anulación del fenómeno es análogo á lo observado con el Cl_2Co . HCl , Cl_2Ca favorecen el cambio de coloración; con el SO_4H_2 no puede observarse porque descompone la sal. Cl_2Zn impide la producción del fenómeno ó, mejor dicho, el líquido no se pone azul, pero toma una co-

loración rojo-violácea diferente de la que tiene en frío. El Cl_2Hg forma un precipitado azul celeste de $(\text{SCN})_4\text{HgCo}$; sin embargo, el líquido no se decolora, queda algo rosado, lo que hace sospechar la existencia de un cierto equilibrio entre el precipitado y la sal disuelta.

El $(\text{SCN})_2\text{Ba}$ y SCNK activan el fenómeno, principalmente el SCNK . El color azul que en todos estos casos se forma, presenta el mismo tinte, á simple vista; pero habría que hacer investigaciones espectroscópicas para juzgarlo científicamente ⁽¹⁾.

Vamos á ocuparnos ahora, de unos fenómenos presentados por las soluciones de Co (otros metales los presentan también) á las que se las ha denominado «tintas simpáticas».

Escribiendo con soluciones muy diluídas de Cl_2Co sobre papel, con una pluma de acero común, al secarse no se notan á simple vista los caracteres trazados; pero calentando suavemente la parte escrita, se los ve aparecer con un tinte más ó menos azulado que los hace perfectamente legibles, y que desaparecen nuevamente después de un corto tiempo de haber cesado la acción del calor.

Potilitzin ⁽²⁾ atribuía estos fenómenos á una deshidratación de la sal, pues se formaría el Cl_2Co celeste; y más aún, había observado que una gota de solución de Cl_2Co al ser depositada sobre sustancias porosas, como porcelana no barnizada, presentaba en los bordes una coloración violeta, lo que él atribuía á una deshidratación producida por acción capilar.

Más tarde, Engel ⁽³⁾, para refutar estos argumentos que Potilitzin los consideraba como un apoyo de la teoría de los hidratos (en las soluciones), repitió estos experimentos haciendo ensayos con otras sustancias porosas como: kaolín, amianto, etc. y observó que no se produ-

(1) Jones y Strong (American Chemical Journal t. 43 p. 97) han estudiado los espectros de gran número de sales coloreadas y las variaciones que sufren con la temperatura, pero no he podido conseguir esta memoria.

(2) Potilitzin - Berichte der D. Ch. Gesellschaft. (1884) t. 17 pág. 283.

(3) Jahresberichte über di Fortschritte der Chemie u. s. w. für 1891 pág. 526.

cía la coloración azul. En cambio substancias no porosas como la gelatina, son coloreadas azul por el Cl_2Co aun en una atmósfera húmeda.

En general el Cl_2Co tiñe de azul la lana, seda, algodón, la piel, etc., por lo que Engel considera que en estos fenómenos debe existir una acción química entre la sal y el tejido orgánico, semejante á las que Girard ha observado producirse con otros cloruros como Cl_2Zn , Cl_3Al , Cl_2Cu ; aquella coloración azul desaparece siempre para un cierto grado de humedad del ambiente; pero la piel sólo puede ser teñida de azul por el Cl_2Co .

El $(\text{CSN})_2\text{Co}$ se comporta en una forma idéntica. He hecho una serie de ensayos con soluciones de esta sal y de Cl_2Co , puras y mezcladas con otras sales y he aquí los resultados obtenidos:

ESCRITURA SOBRE PAPEL (PAPEL ROMANÍ Y PAPEL DE FILTRO)

Solución.	Color de la mancha secada al aire.	En caliente (110°)
Cl_2Co	rosada	azul verdoso
$\text{Cl}_2\text{Co} + \text{Cl}_2\text{Ca}$	lila muy débil	verde azulado
$\text{Cl}_2\text{Co} + \text{Cl}_2\text{Zn}$	rosada	violáceo
$(\text{SCN})_2\text{Co}$	violeta	azul celeste
$(\text{SCN})_2\text{Co} + (\text{SCN})_2\text{Ba}$	azul verdoso	azul verdoso
$(\text{SCN})_2\text{Co} + \text{SCNK}$	azul	azul
$(\text{SCN})_2\text{Co} + \text{Cl}_2\text{Zn}$	rosado	violáceo

Una hoja de papel con estas escrituras, contenida en un tubo con un extremo cerrado, la mantuve 10 horas en una estufa á 120°, le cerré al tubo el otro extremo y lo dejé enfriar. Al cabo de una semana, las tintas conservaban los colores que presentan en caliente. (1) Rompiendo el tubo, al rato las letras recobraron su color primitivo.

Por otra parte, otra hoja de papel escrita con estas tintas simpáticas, fué colocado en un secador con SO_4H_2

(1) Otra hoja calentada durante el mismo tiempo se descoloró al rato de estar expuesta al aire.

en el que produce un ligero vacío. En seguida puede observarse el viraje de los colores, hasta tomar el que presentan en caliente.

Me parece que con estos datos, debe admitirse que la humedad desempeña un papel importante en las tintas simpáticas. Puedo decir además, que una escritura puesta azul por el calor, se decolora por el vapor de H_2O caliente (110°) y en cambio mantiene su color si se lo empapa con alcohol absoluto frío. Finalmente los vapores ó una gota de HCl producen el viraje al azul, igualmente el SO_4H_2 , pero no el NO_3H .

Ahora veamos el comportamiento de estas tintas simpáticas sobre sustancias porosas minerales, y aun sobre superficies no porosas. Los ensayos los efectué sobre porcelana sin barnizar y sobre porcelana barnizada.

Los resultados fueron:

ESCRITURA SOBRE PORCELANA BARNIZADA

Solución.	Color de la mancha (1).	En caliente (110°).
1) Cl_2Co	rosa	azul celeste
2) $Cl_2Co + Cl_2Ca$	azul	azul celeste
3) $Cl_2Co + Cl_2Zn$	rosa violáceo	azul celeste
4) $(SCN)_2Co$	amarillo parduzco	amarillo parduzco
5) $(SCN)_2Co + (SCN)_2Ba$..	verde	pardo
6) $(SCN)_2Co + SCNK$	verde azulado	verde

Enfriando la placa de porcelana en un secador con SO_4H_2 se mantienen los colores, como en caliente, excepto la mezcla $Cl_2Co + Cl_2Zn$, que se pone rosado-violáceo; pero expuesta al aire recuperan sus colores primitivos.

Vemos que aquí el color de todas las manchas corresponde al de la sal anhidra.

Todas las soluciones contenían cantidades equimolecula-

(1) En realidad, no se trata aquí de una mancha sino de un depósito por evaporación del H_2O .

res de las sales disueltas, y así en los casos 5) y 6) obtuve depósitos cristalinos de largas agujas, de los sulfocianuros dobles que se forman.

Los ensayos sobre porcelana sin barnizar dieron igual resultado, pero pude observar algo que está en contra de las ideas de Potilitzin sobre la acción deshidratante que en estos casos tiene la capilaridad. Me refiero á que las manchas de $(\text{SCN})_2\text{Co} + (\text{SCN})_2\text{Ba}$, $(\text{SCN})_2\text{Co} + \text{SCNK}$ y $(\text{SCN})_2\text{Co}$, de color amarillo parduzco, presentaban en los bordes una coloración azul más ó menos verdosa, que es justamente el color que estas sales toman cuando están húmedas.

Comparando los resultados obtenidos con las escrituras sobre papel y sobre porcelana, se ve claramente que se trata de fenómenos de distinta naturaleza.

En el primer caso no tenemos la aparición de los colores de las sales anhidras. Elevando la temperatura aparece un color negro en reemplazo del azul ó verde (sobre el papel) quizás por descomposición de la sal y formación del óxido metálico. Además, los colores que aparecen en los dos casos, son diferentes, aun procediendo con soluciones de igual concentración.

Todo esto nos conduce á considerar que en la escritura con tintas simpáticas, sobre papel ú otras sustancias orgánicas (lana, algodón, seda, etc.) debe admitirse, conforme á las ideas de Engel, que hay una acción química entre las sales y la celulosa, formándose una sustancia más ó menos coloreada, pero cuya coloración se produce ó intensifica por una acción cualquiera deshidratante á la que se la somete. Esta interpretación de estos fenómenos, encuentra un apoyo en los siguientes experimentos: una hoja de papel en la que se ha producido una mancha con Cl_2Co y dejado secar hasta coloración azul, se la lava abundantemente, hasta que las aguas de lavaje no den reacción de Co. Atacando con HCl el pedazo de papel que fué manchado, podrá comprobarse que ha retenido Co. Un trozo de papel en el que había escrito con las distintas soluciones ya mencionadas, después de secarlo bien, lo mantuve durante 48 horas

en una corriente de agua. En el papel mojado podía notarse evidentemente que la celulosa había sido atacada, pues al tras luz, aparecían más transparentes los lugares escritos con tintas simpáticas que el resto del papel, principalmente las que contenías Cl_2Co y Cl_2Zn . El papel lavado, secado en la estufa, hacía reaparecer, aunque muy débilmente, la escritura, pero lo suficiente para permitir su lectura. Finalmente, sumergiendo este papel en una solución de $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, al cabo de un cierto tiempo reaparecen las escrituras de color negro, seguramente por formación de sulfuro metálico. Me parece, pues, que es evidente la existencia de una combinación de la sal con la celulosa.

Por lo tanto, considero que los fenómenos presentados por las tintas simpáticas, no pueden servirnos para ilustrarnos sobre la naturaleza de los cambios de coloración presentados por las soluciones, desde el momento que se trata de fenómenos de distinta índole.

Estudio físico-químico de las soluciones acuosas de $(\text{SCN})_2\text{Co}$

En la solución de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ 2.33 Normal, preparada en la forma que he indicado, y que era bastante concentrada como para presentar los cambios de coloración por simple calentamiento, he determinado la conductividad, la densidad y la viscosidad para temperaturas comprendidas entre 0° y 100° para ver si notaba en las curvas representativas de cada una de ellas, anomalías en la sección correspondiente á la producción del fenómeno.

Voy á exponer los métodos que he seguido en estas determinaciones y los resultados que he obtenido.

Densidades.—Las he determinado con un picnómetro de

25 c. c. tarado á 15° con agua destilada hervida. Su capacidad exacta era de 24.974 c. c. considerando como unidad la densidad del agua á 4° C. Dicho picnómetro era de cuello muy delgado (2 mm. diámetro) lo que además de hacer más exacto el método, reducía en lo posible la concentración de la solución, al ser mantenidas á temperaturas próximas á 100°. El enrase del menisco lo efectuaba, dejándolo dentro de un termóstato (que tenía cristales en dos lados) cuya temperatura no oscilaba más de 0.1° Utilizaba para conseguir esto, un termo-regulador á aire. En vista de la débil capacidad del picnómetro y de la gran dilatabilidad de la solución, no he tenido en cuenta las correcciones debidas á la dilatación del vidrio, que por otra parte son por lo general pequeñas.

Los datos obtenidos fueron:

T	D	T	D	T	D	T	D	T	D
0°.2	1.2698	40°.6	1.2461	63°.6	1.2317	71°.2	1.2250	85°	1.2142
16°.5	1.2610	47°.2	1.2417	64°.4	1.2308	75°.	1.2221	95°	1.2063
30°.8	1.2525	58°.6	1.2346	69°.4	1.2263	79°.4	1.2179		

Representando gráficamente estos resultados, (ver la curva pág. 77) se observa que todos los puntos están situados sobre dos rectas que forman entre sí un ángulo muy débil. La inflexión está situada entre los 50° y 55°, y dije ya que el líquido á los 50° era cuando se presentaba netamente violeta. Sin embargo, tenemos que en los 85° correspondiente á la franca coloración azul, la curva no presenta anomalía alguna.

Conductividad eléctrica. — Las conductividades fueron determinadas por el método comúnmente empleado del Puente de Wheatstone, siguiendo las indicaciones dadas por Ostwald-Luther (1) y F. Kohlrausch (2). Los vasos con electrodos utilizados, los construimos en la siguiente forma: Dos láminas

(1) Mesures Physico-Chimiques.

(2) Lehrbuch der Praktischen Physik.

circulares de platino soldadas á un pequeño hilo del mismo metal fueron sujetas á dos tubos de vidrio soldados entre sí para mantener constante sus distancias. Estos tubos pasaban á través de un tapón de goma, que servía de tapa al vasito, constituido por un tubo de vidrio R, cerrado en un extremo. Los electrodos fueron recubiertos con negro de platino.

La constante del vaso la determinaba cada cierto número de experimentos y á distintas temperaturas para cerciorarme de que no variaba. Las variaciones observadas eran causadas por movimientos accidentales de los electrodos, al retirarlos del vaso para cambiar de líquido. El electrolito-tipo empleado fué el ClK $\frac{N}{10}$ (pesados 74.578 grs. ClK para un litro solución) cuyas conductividades específicas para distintas temperaturas sacamos de las tablas de Landolt-Börnstein.

El vaso para medida de la conductibilidad lo colocaba en el mismo termóstato que empleaba para determinar las densidades, y los datos que expondré son el término medio de 7 ú 8 medidas efectuadas con distintas resistencias.

Para evitar la evaporación del agua, y por lo tanto la concentración de la solución contenida en el vaso, cuando procedía á temperaturas elevadas, seguí la indicación dada por Trötsch en su trabajo del que nos hemos ocupado y que consiste en agregar unos trocitos de parafina en el vasito, la que al fundir forma una capa oleosa sobre la solución, que impide la evaporación del H₂O. Este sistema me ha parecido muy práctico, y tiene además la ventaja que por enfriamiento se retrae la parafina formando un pequeño disco adherido á los tubos soportes de los electrodos, que puede separarse con mucha facilidad.

He aquí las conductividades específicas obtenidas:

T.	C. E.								
0°.2	0.00676	37°.6	0.02495	53°.6	0.03681	69°.4	0.04533	79°.4	0.05265
16°.5	0.01337	40°.6	0.02610	61°.9	0.03966	71°.2	0.0476	85°.0	0.0572
30°.8	0.02097	47°.2	0.02975	63°.6	0.04139	75°.0	0.05032	95°.2	0.0663

Trazando la curva correspondiente (ver pág. 77) se nota una inflexión análoga á la presentada por la de las densidades, y justamente á las mismas temperaturas, es decir, alrededor de 55°.

Esta variación simultánea en las curvas de conductividad y de densidad podría tener su explicación en los fenómenos de variación de volumen, observados por modificación de la ionización, si la convexidad de las dos curvas fueran hacia el mismo lado, pues á un aumento de ionización corresponde una disminución de volumen en la solución y por lo tanto un aumento en la densidad (1). Me parece que teniendo en cuenta ésto, sólo podríamos aceptar una disminución en la ionización en la siguiente forma:



pero tendríamos que atribuirle al ion complejo $(\text{SCN})_4\text{Co}''$ una mayor movilidad que al ion Cl' para que haya aumento en la conductividad, lo que no es lógico, dada su masa mucho mayor. Sin embargo, admitiendo, con las ideas de Jones, que el ion Cl' se haya hidratado, podríamos tener la reacción:

$$(\text{SCN})_2\text{Co} + 2 (\text{SCN})_n \text{H}_2\text{O}' = (\text{SCN})_4\text{Co}'' + n\text{H}_2\text{O}$$

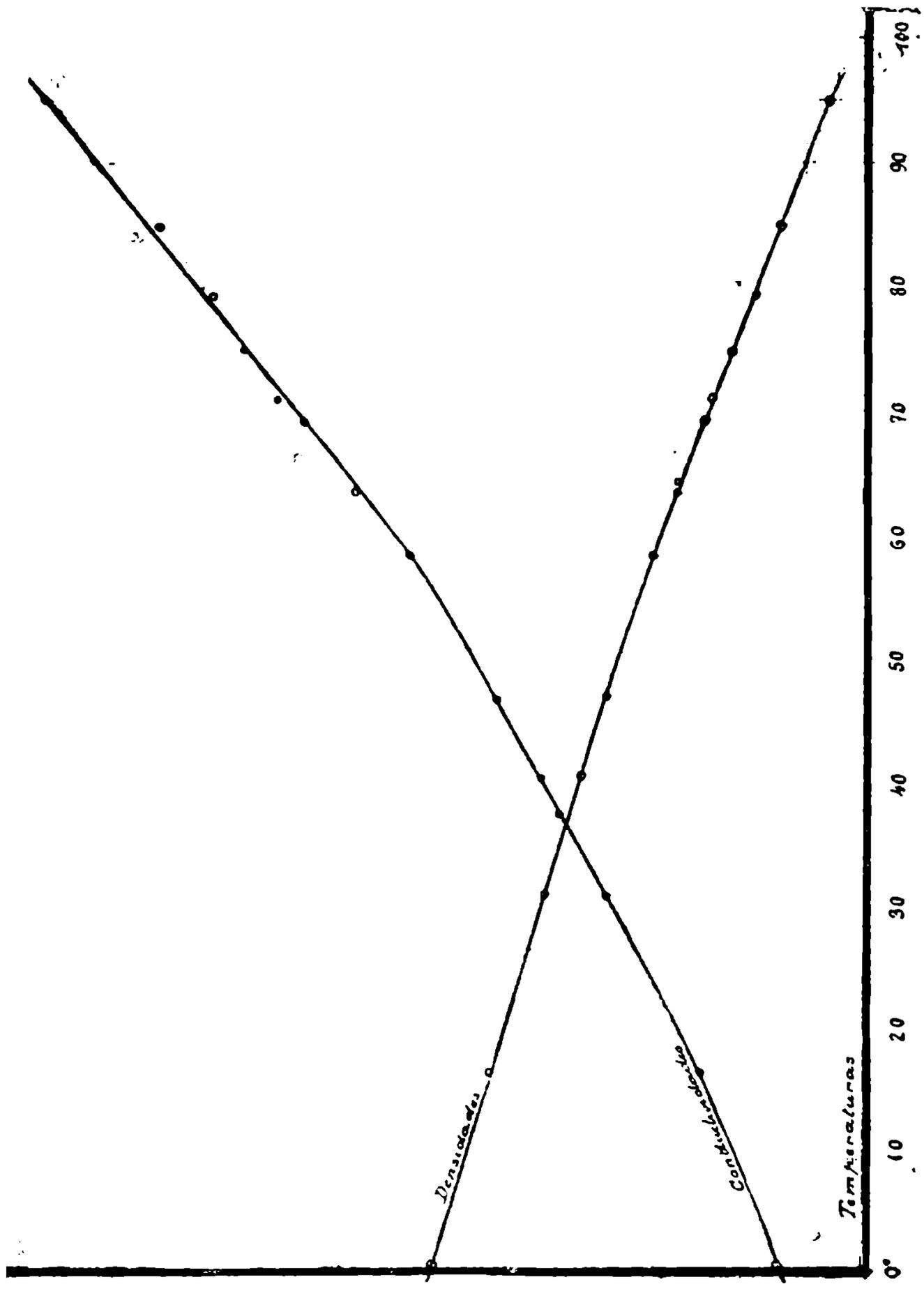
y si n es bastante grande, $(\text{SCN})_n \text{H}_2\text{O}'$ podrá tener mayor masa (ó volumen) que $(\text{SCN})_4\text{Co}''$ caso en el cual podríamos explicarnos, las concordancias entre las inflexiones de las dos curvas.

En cuanto á la curvatura que presenta en las bajas temperaturas la curva de las conductividades, concuerda con la rápida disminución de viscosidad que en esa misma región presenta la solución, como veremos en seguida.

Viscosidades: He empleado para estas determinaciones, el viscosímetro de Ostwald, que lo colocaba en el termóstato con paredes de cristal, construído especialmente para esta clase de experimentos.

Para cada temperatura hacía una serie de determinaciones de la velocidad de escurrimiento del volumen marcado en el

(1) Leçons de Chimie Physique de Van't Hoff t. III pág. 39. (traducción al francés de M. Corvisy.)



Solucion 2.33N de $(SCN)_2Co$

aparato, para el agua y la solución, determinando la densidad de ésta al mismo tiempo (los datos ya expuestos).

Los valores para las densidades de H₂O y sus viscosidades absolutas son los que traen las Tablas Físico-Químicas de Landolt - Börnstein (pág. 39 y 77 de la 3^o Edición).

Siendo θ el tiempo que demora un cierto volumen de la solución para escurrirse en el viscosímetro; D la densidad de dicha solución á la temperatura en que se opera, y θ' y D los valores correspondientes para el H₂O á la misma tempe-

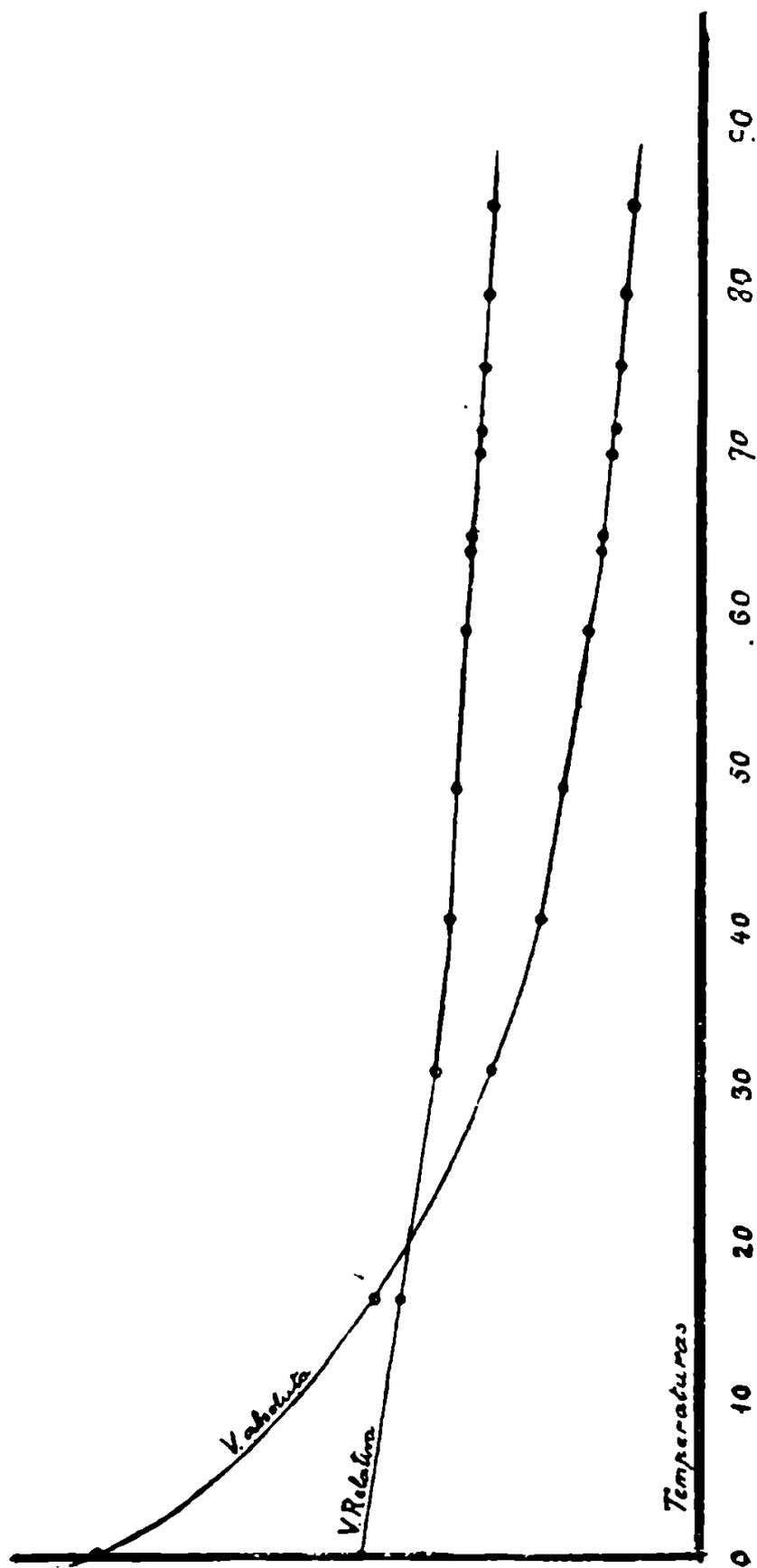
ratura, la relación $\frac{\theta D}{\theta' D'}$ es lo que sellama viscosidad relativa, igual en valor numérico á la relación de las viscosidades absolutas, de los dos líquidos. - Multiplicando ésta cantidad por la viscosidad absoluta del H₂O, se tendrá la viscosidad absoluta de la solución.

En el cuadro siguiente se hayan los valores encontrados:

T.	V. Rel.	V. Abs.	T.	V. Rel.	V. Abs.	T.	V. Rel.	V. Abs.
0 ^o .2	4.277	0.07605	58 ^o .6	2.9524	0.0142	75 ^o .	2.7107	0.0103
16 ^o .5	3.766	0.0412	61 ^o .9	2.8824	0.01262	79 ^o .4	2.6795	0.009593
30 ^o .8	3.373	0.0262	63 ^o .6	2.8042	0.01262	85 ^o .	2.6351	0.00883
40 ^o .6	3.1475	0.0204	69 ^o .4	2.7643	0.01122	—	—	—
47 ^o .2	3.1152	0.01791	71 ^o .2	2.7112	0.01084	—	—	—

Los valores absolutos están expresados en dynas por centímetro cuadrado. Las curvas de viscosidad (ver pág. 79) son perfectamente regulares y no se observa en ellas ningún punto de inflexion. Sin embargo, la parte correspondiente á las soluciones rojas, (hasta los 50^o) forma un arco muy acentuado, correspondiente á una rápida disminución de la viscosidad.

Este aumento de fluidez, es más acentuado en nuestra solución que en el H₂O pura, y si consideramos que la viscosidad depende del tamaño de las moléculas disueltas, tendrá una explicación admitiendo que las masas de éstas disminuyen (por disminución en la solvatación).



Curvas de viscosidades relativas y absolutas de la solución 2.35 N de $(\text{SCN})_2\text{Co}$

Esto está de acuerdo en nuestro caso, con las observaciones de Jones, de que los electrolitos que tienen grandes coeficientes térmicos de conductividad, se hallan siempre muy solvatados (1). La curva de conductividad de nuestra solución asciende muy rápidamente, lo que según la teoría de los solvatos, se explica por un rápido aumento en la velocidad de los iones, debido á la progresiva deshidratación que sufren con la elevación de temperatura.

En resumen, para interpretar los resultados obtenidos por la medida de densidades, viscosidades y conductividades de esta solución 2.33 N de $(\text{SCN})_2\text{Co}$, debemos admitir que se producen fenómenos de deshidratación (de los iones) conjuntamente con la formación de iones complejos, por aumento de la temperatura, y justamente en la región que se produce el viraje del rojo al violeta en el color de la solución.

Grado de disociación electrolítica de las soluciones de $(\text{SNC})_2\text{Co}$

A pesar de que en las soluciones de Cl_2Co no se confirman las ideas de Ostwald, sobre la causa probable de los cambios de coloración, he determinado en soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ de distintas concentraciones, su grado de disociación electrolítica á 0° y 100°, por métodos tonométricos y eléctricos, á fin de ver en qué sentido se modifica la disociación, por aumento de la temperatura.

Determinaciones crioscópicas. — Las he efectuado con un crioscopio de Beckman, con un termómetro del mismo autor á cero variable y dividido en centésimos de grado. El en-

(1) Empleo las palabras *solvatación* y *solvatado*, traduciendo literalmente las expresiones adoptadas en francés.

friamiento era producido por una mezcla frigorífica (sal común y hielo) cuya temperatura era 4° á 5° inferior al punto crioscópico de la solución.

En vez de hacer adiciones sucesivas de sal al disolvente, yo procedía en sentido inverso, es decir, que á una cantidad perfectamente pesada de la solución 2.33 N de $(\text{SCN})_2\text{Co}$, le agregaba sucesivamente cantidades pesadas de H_2O . La cristalización del disolvente, la provocaba introduciendo un cristalito de hielo en la solución sobre fundida.

He procedido con soluciones diluídas, que á 100° permanecen rojas y con soluciones concentradas (azules á 100°). Con estas últimas pude hacer sólo una determinación, pues dado el gran descenso crioscópico que producían las soluciones muy concentradas (valores de p igual á 323.6, 207.5 y 180.67 siendo p la cantidad correspondiente á 1000 grs. de H_2O) la escala del termómetro empleado, no alcanzaba á marcar sus puntos de congelación.

En el cuadro siguiente consigno los valores de i , los pesos moleculares M y los valores i de la constante de Van' t Hoff obtenidos.

p	M	i	p	M	i	p	M	i
11.31	76.65	2.285	13.97	79.25	2.21	19.57	87.13	2.01
12.51	78.89	2.22	14.63	80.71	2.17	180.67	91.65	1.911
12.60	80.97	2.163	19.417	85.85	2.04	—	—	—

Valor de M del $(\text{SCN})_2\text{Co} = 175.14$

Vemos, pues, que la sal se halla bastante disociada en las soluciones diluídas (más del 50 %) que varían entre 0.05 y 0.1 Normales, igualmente en la solución concentrada ($p = 180.67$, es decir, algo más que $\frac{N}{1}$) la disociación casi alcanza al 50 %.

Pero vamos á exponer primero todos los datos experimentales, para luego discutirlos en conjunto.

Determinaciones ebulloscópicas. — Utilicé para éstas el método de Landsberger⁽¹⁾. Aunque este autor emplea termómetros divididos en 1/20 de grado (con el que aprecia milésimos de grado!) y no tiene en cuenta las variaciones barométricas para cada determinación, dado el poco tiempo que éstas duran, utilicé un termómetro Beckmann al centésimo de grado, é hice las correcciones correspondientes á las variaciones de temperatura de la pieza en que operaba y de la altura de la columna barométrica. En la lectura de éstas sólo tuve en cuenta las correcciones termométricas puesto que las efectuaba siempre en el mismo barómetro y sólo necesitaba conocer las diferencias de presión atmosférica.

Para estas determinaciones utilicé también soluciones de distintas concentraciones, rojas ó azules á 100°. Procedía como para la crioscopia, haciendo que sobre una misma cantidad de la solución 2.33 N de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ se condensaran cantidades sucesivas de vapor de agua, así que su concentración iba disminuyendo, y las soluciones utilizadas en las determinaciones crioscópicas eran aproximadamente del mismo título que las que obtenía en la ebulloscopia. Esto tenía por objeto conocer las variaciones para ambas temperaturas, en soluciones igualmente concentradas.

En las tres columnas del cuadro siguiente se encuentran los valores de p, M é i que significan lo mismo que en el cuadro de la crioscopia.

p	M	i	p	M	i	p	M	i
9.376	58.37	3.01	14.697	84.13	2.08	267.45	84.03	2.08
10.535	75.15	2.33	166.74	87.62	1.94	—	—	—
12.66	67.1	2.61	198.41	87.78	1.996	—	—	—

Los valores obtenidos por ebulloscopia, no son tan concordantes entre sí como los crioscópicos, pero debe tenerse en cuenta también que el método es mucho menos exacto.

⁽¹⁾ Berichte der D. Ch. Gesellschaft (1898) t 31. pág. 458.

Podemos, sin embargo, observar un aumento evidente de unidades activas en solución, con el aumento en la dilución, hasta llegar á una disociación electrolítica completa en la solución $p = 9.376$ que corresponde á $\frac{\text{Normal}}{20}$. Las tres últimas soluciones, las más concentradas ($\frac{N}{1}$ á $2 N$) tienen valores aproximadamente iguales para i , lo que da lugar á suponer que recién á una cierta dilución empieza á aumentar la disociación en iones. Sería interesante determinar los valores de i para diluciones sucesivas entre vastos límites, tanto por ebulloscopía como por crioscopía, pues en ésta se observa algo análogo.

Medidas electrolíticas. Veamos finalmente los valores de i que he obtenido por la medida de las conductibilidades eléctricas de las soluciones.

El método que he seguido ha sido el mismo que ya he expuesto. He empleado diluciones correspondientes á las de las medidas tonométricas y determiné sus densidades para conocer sus concentraciones en volumen.

Las medidas las efectué á 0° y á 95° en un termóstato cuya temperatura no oscilaba arriba de 0.1° .

Para efectuar las diluciones he empleado agua redestilada libre del contacto del aire y conservada en recipiente de estaño. Á pesar de estas precauciones, no pude conseguir un agua de conductividad tan débil, como la correspondiente á los datos que se encuentran comúnmente en las obras que tratan este punto, por lo que en la determinación de las conductividades de las soluciones muy diluídas, restaba del dato obtenido, el de la conductividad del H_2O .

En el cuadro siguiente están en la columna p la cantidad en gramos de $(SCN)_2Co$ contenida en mil gramos de H_2O ; en las columnas D las densidades de las soluciones; en las N el número de gramo-moléculas contenidas por litro; en la C las conductividades específicas; en λ las conductividades moleculares; en α los grados de disociación $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ y finalmente en i los valores de la constante de Van't Hoff calculados según la fórmula $i = (1-\alpha) + \alpha 3$, pues tres es el número de iones que puede dar el $(SCN)_2 Co = 2 (SCN)' + Co''$

MEDIDAS Á 0°.2

P	D	N	C	λ	n	ϵ
478.41	1.2614	2.33	0.006765	0.0029	0.11 (*)	1.22
227.39	1.1378	1.20	0.01149	0.009575	0.15 (*)	1.30
71.80	1.0460	0.40	0.009192	0.02298	0.231 (*)	1.46
19.35	1.0123	0.109	0.004687	0.0430	0.367	1.73
14.85	1.0089	0.084	0.00400	0.0476	0.407	1.81
12.43	1.0073	0.0706	0.00348	0.0493	0.42	1.84
10.40	1.0062	0.057	0.00314	0.055	0.47	1.92
9.35	1.0052	0.0532	0.00286	0.054	0.46	1.94
0.17514	0.001	0.0001144	0.1144	0.978
0.0877	0.0005	0.0000584	0.1167	0.999

MEDIDAS Á 95°

P	D	N	C	λ	n	ϵ
478.41	1.2063	2.23	0.0663	0.0297	0.06 (*)	1.12
227.39	1.0937	1.16	0.0790	0.0683	0.16 (*)	1.32
19.35	0.9753	0.108	0.0297	0.275	0.45	1.90
14.85	0.9727	0.083	0.02476	0.298	0.489	1.98
12.43	0.9712	0.07	0.02145	0.306	0.502	2.00
10.40	0.9696	0.056	0.0193	0.350	0.575	2.12
9.35	0.9695	0.052	0.0178	0.341	0.56	2.15
0.17514	0.001	0.00061	0.610	0.999

En las soluciones concentradas he tenido en cuenta la viscosidad del líquido para determinar el grado de disociación, así que los valores de n marcados con un asterisco (*) corresponden á los productos $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} V$, siendo la V la viscosidad relativa de la solución, á la temperatura correspondiente.

Vemos por los cuadros, que en general las soluciones se hallan algo más disociadas á 95° que á 0° que es lo inverso de lo que exige la teoría de Ostwald.

Pero escribamos á la par los valores de ϵ obtenidos por conductividad y por tonometría y veamos si hay concordancia.

cia entre ellos, y en caso de no haberla, á qué podríamos atribuirlo.

VALORES DE i

p	Ebulloscopía	Conduct. á 95°	Crioscopía	Conduct. á 0°
9.35	3.01	2.15	2.40	1.94
10.40	2.33	2.12	2.35	1.92
12.43	2.61	2.00	2.22	1.84
14.85	2.08	1.98	2.20	1.81
19.35	1.78	1.90	2.04	1.73
170.—	1.95	1.91	1.40

Algunos de estos valores han sido calculados, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para soluciones de concentraciones aproximadas.

En los valores de i á 100° tenemos una concordancia bastante aproximada, teniendo en cuenta que los datos obtenidos por ebulloscopía son poco rigurosos. Sin embargo, para la solución más diluída, he obtenido valores bastante distintos, y antes de tratar de interpretar esa divergencia, sería conveniente rectificar el dato ebulloscópico.

En cuanto á los valores de i á 0°, vemos que los obtenidos por crioscopía son más elevados que los obtenidos por la medida de la conductividad.

Estas discordancias pueden explicarse suponiendo que á 0° los iones de la solución, se hallan fuertemente *solvatados*. En efecto: el número de *unidades activas* no varía, pero disminuye la cantidad de disolvente, por lo que las soluciones son en realidad más concentradas de lo que las hemos considerado en el cálculo de i por crioscopía. Es así, que por medidas electrolíticas obtendremos el valor real de i , pero por crioscopía debemos obtener en estos casos valores más elevados, como puede verse por la fórmula:

$$i = \frac{M \Delta t}{18.5 p}$$

En las soluciones muy solvatadas, el valor de p ha aumentado, pues parte del disolvente deja de actuar como tal, al combinarse con la sal disuelta. Pero como no tenemos en cuenta este aumento de concentración en el cálculo de z , obtendremos evidentemente valores altos.

Por lo tanto, tenemos que á 0° las soluciones se hallarían muy solvatadas, y no á 100° , lo que está de acuerdo con la suposición de que á un aumento de temperatura corresponde una deshidratación de los iones.

Investigación de complejos moleculares en las soluciones de Cl_2Co y $(\text{SCN})_2\text{Co}$

Arrhenius ha establecido la siguiente fórmula para calcular la viscosidad de las soluciones de mezclas salinas:

$$V = A^x + B^y$$

en la que V es la viscosidad de la solución, A y B dos factores que dependen de cada sal disuelta y x é y expresan las concentraciones moleculares de cada una de ellas.

Estos valores de A y B son los mismos de las fórmulas $V = A^x$, $V' = B^y$ que permiten calcular la viscosidad de una solución salina en función de su concentración, de modo que puede hallárselo fácilmente haciendo $x = y = 1$, ó en otras palabras, A y B representan las viscosidades de las soluciones normales de la sal á que corresponden.

Kanintz (1) haciendo determinaciones en soluciones de dos sales, encontró en algunos casos, que las viscosidades obtenidas eran mayores que las calculadas, y justamente en aquellos casos que por otros métodos físico-químicos se había comprobado que dichas sustancias formaban sales do-

(1) Zeitschrift für Phys. Chem. (1897), t. 22, pág. 336.

bles en la solución. En cambio, los alumbres, que se disocian al entrar en solución, daban valores que concordaban perfectamente con los calculados por la fórmula de Arrhenius.

En otros casos se han encontrado viscosidades menores á las calculadas (mezclas de $2\text{HCl} + \text{Cl}_2\text{Hg}$) pero estas anomalías siempre corresponden á la formación de sales complejas. Blanchard (1), observó más tarde, que agregando continuamente NH_3 á soluciones de Cl_2Cu y $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, sus viscosidades van disminuyendo hasta que las cantidades de sustancias agregadas corresponden á la composición $\text{Cu X}_2, 4 \text{NH}_3$.

Nuevas adiciones de NH_3 producen un aumento en la viscosidad, por lo que vemos que este método «viscosimétrico» nos servirá no sólo para revelar la formación de sales dobles en las soluciones, sino también, quizás, para determinar sus fórmulas ó composiciones.

He aplicado estas observaciones de Kanintz en el estudio de las soluciones de Cl_2Co y $(\text{SCN})_2\text{Co}$ en presencia de algunas sales que activan sus cambios de coloración.

He procedido con mezclas $\text{Cl}_2\text{Co} + \text{Cl}_2\text{Ca}$, $(\text{SCN})_2\text{Co} + 2\text{SCNK}$, y $(\text{SCN})_2\text{Co} + (\text{SCN})_2\text{Ba}$ y á dos temperaturas distintas.

Las determinaciones fueron hechas con el viscosímetro de Ostwald en la forma que ya hemos dicho y á 25° y 75° .

En los cuadros siguientes consigno los siguientes datos: En la columna *C* la composición molecular de la mezcla salina, en la *N* la cantidad de *C* (moléculas gramos) disuelta en un litro de H_2O ; en la *V_e* la viscosidad encontrada y en la *V_c* la calculada por la fórmula de Arrhenius. Además están en las columnas *D* las densidades de las soluciones á las temperaturas que he operado.

(1) The relations between Chemical constitution and some Physical properties. S. Smiles (Col. Ramsay), pág. 97.

VISCOSIDADES Á 25°

C	N	D ₂₅	V _c	V _c	C	N	D ₂₅	V _c	V _c
Cl ₂ Co	1	1.1111	1.432	(SCN) ₂ Ba	2	1.0919	1.106
Cl ₂ Ca	1	1.0844	1.308	(SCN) ₂ Co+(SCN) ₂ Ba	2	1.473	1.367	1.322
Cl ₂ Co+Cl ₂ Ca	1	1.1920	1.987	1.873	SCNK	1	1.0428	0.9696
(SCN) ₂ Co	2	1.0552	1.195	(SCN) ₂ Co+ 2 SCNK	2	1.0984	1.198	1.160

VISCOSIDADES Á 75°.2

C	N	D _{75.2}	V _c	V _c	C	N	D _{75.2}	V _c	V _c
Cl ₂ Co	1	1.0883	1.408	(SCN) ₂ Ba	2	1.0659	1.131
Cl ₂ Ca	1	1.0617	1.354	(SCN) ₂ Co+(SCN) ₂ Ba	2	1.0958	1.385	1.339
Cl ₂ Co+Cl ₂ Ca	1	1.1680	1.976	1.907	SCNK	1	1.0190	1.020
(SCN) ₂ Co	2	1.0306	1.1845	(SCN) ₂ Co+ 2 SCNK	2	1.0708	1.207	1.207

Los valores de V. están expresados considerando la viscosidad del H₂O igual á la unidad, para cada temperatura.

Vemos que en todas las determinaciones, en las mezclas de sales, los valores encontrados son mayores que los calculados, lo que nos indica la formación de sales dobles en solución, conforme á la teoría de Engel. En el caso (SCN)₂Co + 2SCNK á 75° coinciden perfectamente los dos valores, lo que si bien puede atribuirse á que el sulfocianuro doble está dissociado, también podrá ser como en el caso que vimos de los complejos amoniacaes del Cu, que nos encontremos casualmente en un punto de la curva ascendente, después del mínimo de la viscosidad correspondiente á una determinada relación (SCN)₂Co:SCNK. Para dilucidar este punto, serán necesarias otras medidas de viscosidades de soluciones de esta mezcla, pero en las que las sales se encuentren en otras proporciones entre sí.

Traté de investigar la presencia de iones complejos en las soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co} + \text{SCNK}$, con el aparato de Nernst para observar el transporte de los iones, pero sucede que hay producción de reacciones secundarias en el anodo, precipitando una substancia verde insoluble, que aun no he determinado qué es. Si esto me impidió ver un desplazamiento de la capa superficial del líquido azul de $(\text{SCN})_2\text{Co} + \text{SCNK}$ en la rama del anodo, en cambio pude observar en el lado del catodo que dicha superficie había descendido dos milímetros al cabo de 20 minutos de pasar la corriente. De todos modos no le doy valor á este ensayo y pienso repetirlo buscando las condiciones más adecuadas para la observacion del fenómeno.

Una mirada al conjunto de los resultados obtenidos, nos presenta como muy probable, que los fenómenos de coloración observados en estas soluciones, son acompañados por formaciones de sales complejas y por acciones, químicas podríamos llamarlas, del H_2O sobre la sal disuelta.

Esta serie de investigaciones que he efectuado, y que me he visto en la necesidad de interrumpirlas, son evidentemente incompletas.

Pero creo haberme orientado, por lo menos en la forma de plantear el problema, y me he propuesto proseguir este estudio, de cuya importancia hemos tenido oportunidad de darnos cuenta.

El plan que tengo ideado para continuar estas investigaciones es muy vasto y me presenta sin duda un gran campo de estudio.

Pienso aplicar todos los métodos de investigación que he expuesto anteriormente, capaces de ilustrarme sobre la naturaleza de estos fenómenos, extendiendo mis observaciones á todas las sales cuyas soluciones presentan

un comportamiento análogo al de las estudiadas en esta tesis.

Creo que los métodos espectroscópicos, principalmente lo referente á espectros de absorción en el infrarrojo, podrán ayudarnos mucho en la solución de este problema; igualmente el análisis térmico y los fenómenos magneto-capilares. Tengo especial interés en poder confirmar las observaciones efectuadas por Drapier en soluciones que contienen complejos moleculares, en otros casos semejantes.

Comprendo que tengo una labor inmensa por delante, y no pretendo tampoco llegar á una solución de estos problemas; pero me siento con ánimo para continuar esta tarea, veo en ella una forma útil de proporcionar halagos á mi espíritu, y por otra parte, espero poder contar siempre con el apoyo moral é intelectual que [en ésta oportunidad me han dispensado mis profesores y compañeros de estudio.

CONCLUSIONES

1.º Los fenómenos de coloración presentados por las soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co}$, son de carácter completamente análogo á los del Cl_2Co .

2.º El color azul que toman estas soluciones en condiciones determinadas no debe atribuirse á la presencia en ellas de la sal anhidra ó á la de los hidratos inferiores conocidos.

3.º Las soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ están muy disociadas, y esta disociación electrolítica no aumenta mucho de 0º á 100º.

4.º Los datos electrolíticos y tonométricos obtenidos pueden interpretarse admitiendo que el $(\text{SCN})_2\text{Co}$ se halla muy *solvatado* en sus soluciones á 0º y que esta *solvatación* disminuye con el aumento de temperatura.

5.º Para interpretar los cambios de coloración presentados por las soluciones de Cl_2Co y $(\text{SCN})_2\text{Co}$ no se puede prescindir de la acción que ejerce el disolvente sobre la sal disuelta. Una explicación de estos fenómenos se encontrará muy probablemente, admitiendo la formación de sales ó anio-

nes complejos en las soluciones, conjuntamente con condensaciones variables entre el disolvente y la sal en solución (1).

RAÚL WERNICKE.

Buenos Aires, Septiembre de 1912.

(1) Estando en prensa este trabajo, he encontrado en el Bulletin de la Société Chimique de France (N.º 14 del t. XII, pág. 219-20, 7, 1912) un extracto de una memoria de Hantzsch y Shibata aparecida en el *Zeitschrift für anorganische Chemie* (t. 73 p. 309, 324; 1. 1912) en la que estos autores estudian los cambios de coloración de las soluciones de $(\text{SCN})_2\text{Co}$ y llegan a la conclusión de que pueden atribuirse a fenómenos de hidratación (teoría de los hidratos) y a la formación de aniones complejos (teoría de los complejos), principalmente de combinaciones de coordinación (teoría de Werner).

Septiembre 19 de 1912.

Pase á la Comisión Examinadora N.º 22 para que se sirva estudiar la presente tesis.

SARHY,
Decano.

P. J. CONI,
Secretario.

Los miembros de la Comisión Examinadora N.º 22 que subscriben, certifican haber estudiado la presente tesis y resuelven aceptarla.

E. L. HOLMBERG. — HORACIO DAMIANOVICH.
—**JOSÉ A. MEDINA. — JULIO J. GATTI. —**
ANGEL GALLARDO. — JACINTO T. RAFFO.
—**G. F. SCHAEFFER.**

Buenos Aires, 25 Septiembre de 1912.
