

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la alotropía desde el punto de vista físico-químico

Chiodín, Alfredo S.

1914

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:

Chiodín, Alfredo S.. (1914). Contribución al estudio de la alotropía desde el punto de vista físico-químico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0100_Chiodin.pdf

Cita tipo Chicago:

Chiodín, Alfredo S.. "Contribución al estudio de la alotropía desde el punto de vista físico-químico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1914. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0100_Chiodin.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA
ALOTROPIA DESDE EL PUNTO DE VISTA



QUÍMICO

T E S I S

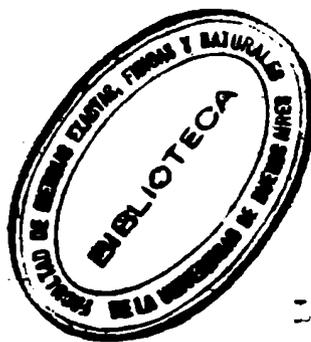
presentada para optar al grado

Doctor en Ciencias

por

ALFREDO S. CHIODINI

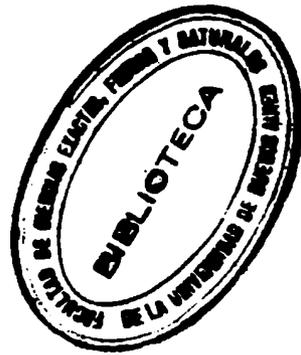
1974



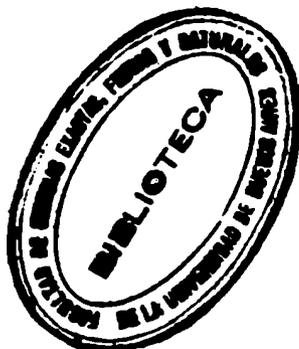
La Facultad no se hace so-
lidaria de las opiniones
vertidas en las tesis.



72 - 500000 - 1 - 1000



LOS MISC



- PARTE GENERAL -

- A L O T R O P I A .

Definición

El término alotropía fué propuesto por Berzélius en 1841 para designar el fenómeno de isomería en los cuerpos simples, es decir la capacidad que poseen los elementos de presentarse bajo estados diferentes con propiedades distintas. - Este significado es aún conservado por muchos químicos.

Nernst (1) considera como estados alotrópicos las diversas modificaciones de un elemento al estado sólido citando como ejemplos el fósforo y el carbono mientras considera como isómeras las modificaciones que se presentan además en el estado líquido y gaseoso "El oxígeno y el ozono, dice, nos dan un ejemplo de isomería en un elemento".

Esta distinción que hace Nernst está justificada por lo siguiente: que es conocida la causa de las diferencias

(1) - Traité de Chimie Générale t 1° p. 318 (1911)

de propiedades entre el ozono y el oxígeno mientras no se han hecho más que hipótesis en el caso que los isómeros sean elementos al estado sólido.

H Le Chatelier ⁽¹⁾ ha extendido el significado de la palabra alotropía empleándola conforme á su etimología (del griego ἄλλοτρος - otro y τροπος mutación, cambio) y con la cual designa "un conjunto de hechos que presentan el carácter común de la coexistencia de propiedades distintas con una misma composición química" (pág. 137)

Si se acepta este significado es necesario considerar como estados alotrópicos no solo las modificaciones de los elementos sino las de los compuestos (Ag I , P bO , Ca CO₃ etc) los isómeros y polímeros químicos (C₂H₂ y C₆H₆) estos tienen exactamente la misma composición química.

Como se vé por composición química se entiende en estos casos composición centesimal.

Estados de la materia como hielo y agua líquida pueden "ser considerados como dos estados alotrópicos de este cuerpo" (agua) (pág. 138). - Se reúne de este modo los fenómenos del isomería, polimería, dimorfismo, polimorfismo, etc.

Otros autores aplican el adjetivo de alotrópicos á las modificaciones de elementos y de materias compuestas es decir, reúnen á la alotropía (en el sentido estrecho del término) el polimorfismo.

(1) - Leçons sur le carbone, la combustion les lois chimiques
pág. 136.

Sin embargo, el dominio del polimorfismo no se extiende á las modificaciones sólidas amorfas, líquidas ó gaseosas, se refiere si, tanto á las modificaciones de los elementos como á las de los compuestos.

Según la teoría de A. Smits las modificaciones alotrópicas de una materia (simple ó compuesta) están formadas de dos ó más clases de moléculas que en las distintas formas se hallan en diferentes relaciones; cuando se tiene una serie continua de mezclas entre esas moléculas es el caso de la alotropía homogénea. - Al contrario, la alotropía heterogénea se refiere á las mezclas en proporciones determinadas que forman las diferentes modificaciones.

Kruyt ⁽¹⁾ ha designado como dinámica la alotropía del azufre fundido que contiene dos formas $S_{\mu} \text{ — } S_{\lambda}$. - Esta clasificación ha sido extendida á otras modificaciones enantiotrópicas.

Considerándose como alotrópicas modificaciones cuyas diferencias estriban en causas diferentes (en muchos casos desconocidas) algunos autores proponen reemplazar esta designación por otras; así el caso del oxígeno, ozono y probablemente el oxozono serían isómeros químicos. - El azufre rómbico y monoclinico isómeros físicos.⁽²⁾

Ante esta proposición hay que advertir que entre los

(1) - Z ph CH t 64 pág. 513 (1908)

(2) - K Schaum- Ann t 300 pág. 205

isómeros físicos pueden muy bien hallarse sustancias que por estudio más detallado de sus propiedades, deberían clasificar se entre las del primer grupo.

La alotropía, (en el sentido dado por Berzelius á esta palabra) no trata sinó de las modificaciones de los elementos en sus diferentes estados.

En el presente trabajo se emplea el término alotropía en el sentido de "isomería de los elementos".

ESTADOS ALOTROPICOS - GENERALIDADES - CARACTERES - METODOS DE RECONOCIMIENTO - Las variedades alotrópicas de un elemento consideradas á la misma presión y temperatura poseen propiedades distintas. - La diferencia puede ser mayor ó menor. En ciertos elementos, vgr oxígeno, fósforo, carbono afectan las propiedades físicas y químicas dando origen á modificaciones tan diferentes entre sí, que por haberse encontrado separadamente, algunas de ellas, no se tomaron por el mismo elemento. - En efecto, el fósforo blanco y el rojo (por no considerar más que entre dos estados) poseen aspecto, color, densidad, solubilidad distintas, además la acción de agentes químicos (oxígeno, azufre, halógenos, soluciones alcalinas) es de intensidad distinta según la modificación considerada

De la misma manera difieren en la intensidad de la reacción y hasta en los productos que son capaces de engendrar, el oxígeno y el ozono.

El estudio de las variedades alotrópicas del carbono presenta interés especial.

Se afirman que existen numerosos estados alotrópicos del mismo (1), ó que sus numerosas variedades se pueden referir á los tres tipos conocidos: diamante grafito y carbono amorfo (2).

Las diferencias entre el diamante grafito y carbono amorfo no son solo de orden físico sino también de orden químico.

Poseen forma cristalina, color densidad conductividad, calor específico diferentes, mientras por otra parte la acción de determinados agentes es específica - En efecto la mezcla de $K_2Cr_2O_7$ y HNO_3 fumante no ataca el diamante; transforma en ácido grafitico los grafitos y óxida el carbono amorfo originando productos gaseosos ó solubles. (Reacción de Brodie). - El ácido iódico oxida el carbono amorfo y el grafito mientras no tiene acción sobre el diamante, etc.

Pero aún tratándose de las mismas modificaciones ni la intensidad de ciertas reacciones es idéntica ni las propiedades químicas exactamente las mismas.

Se cita por ejemplo como densidad del diamante números que varían entre 3 y 3,55 (Moissan loc cit pág. 210); para el grafito densidad que varían entre 1,8 y 2,35 (Id p.232)

(1) - Guareschi. Enciclopedia di chimica t V pág. 676

(2) - Moissan. Traité de Chimie minérale t II pág. 188

calores específicos que oscilan entre 0.136 y 0.204. - Para los carbones amorfos, por ejemplo carbón de leña, densidades variables entre 1.45 - 2 (id. pág 234)

Le Chatelier y Wologdine han sometido á estudio las diversas variedades de grafito y de carbón amorfo.

Con el grafito han obtenido los siguientes resultados: muestras de grafito de procedencia variada con mayor ó menor cantidad de impurezas y que daban densidades variables entre 1.62 y 2.66, despues de sometidas á un tratamiento de purificación especial y comprimidas á 5000 Kgr por cm^2 dieron todas una densidad idéntica 2,255 á 15° (agua á 4°) - "El grafito 'abundante' tiene antes y despues de la 'abundancia' la misma densidad que el grafito ordinario (1)". - Cohen y Olie han obtenido resultados diferentes (2). - Partiendo de grafito obtenido en el horno eléctrico, que no dejaba residuo ponderable, finamente pulverizado, secado á 120 - 130° hasta consistencia de peso densidad 2.208; llevando luego á incandescencia en el vacío D - 2.209. - Comprimido en prensa hidráulica por dos veces de 5.000 á 10.000 Kgr por cm^2 D-2.217. Dan como media de sus determinaciones á 18° 2,216;

La divergencia que ofrecen entre sí estos datos es debida quizás á la presencia de impurezas en el material empleado y alcanza á 4 unidades de la segunda decimal. - Hay

(1) - C R t 146 pág. 49

(2) - Z ph Ch t 71 pág. 385 (1910)

que tener presente sin embargo que las determinaciones de Le Chatelier y Wologdine se efectuaron á 15°.

Sus ensayos sobre el carbón amorfo ⁽¹⁾ les han demostrado la presencia de cantidades de grafito á veces considerables difícil de caracterizar por el estado particular en que se encuentra. - Otras variedades se presentan al contrario libres de grafito. - Después de purificación y compresión determinaron la densidad. - Los resultados no son tan concordantes como los anteriores y aunque las experiencias no son bastantes precisas creen que existe una sola variedad de carbono ordinario de densidad vecina de 1,8; las densidades menores resultan de la presencia de inclusiones gaseosas.

Vendría con esto á quedar demostrado lo siguiente: que se han considerado como modificaciones alotrópicas distintas, mezclas en cantidades variables de modificaciones diferentes - Estas conclusiones podrían quizás aplicarse á otros casos aún no bien estudiados.

Un estudio más detallado de ciertas variedades ha conducido al contrario á desdoblarlas. - Tal es el caso del ozono. - El oxígeno ozonizado se consideraba como mezcla de O_2 y O_3 pero los recientes estudios de Harries ⁽²⁾ han demostrado que contiene otra modificación, O_4 , que forma la tercera parte del ozono bruto y que denomina oxozono. - Ambos son capaces de fijarse sobre los compuestos no saturados.

(1) - Le Chatelier y Wologdine C R t 143 pág 1715 (1909)

(2) - Ber t 45 pág. 936 y Ann t 390 pág. 235

El ozono de exodonio mientras el oxozono, fijándose integralmente, se oxozonidos. - Un tratamiento del ozono bruto por hidrato de sodio y ácido sulfúrico concentrado destruye el oxozono.

Los cuerpos amorfos que, según ciertos autores de den considerarse como líquidos sobrefundidos, son incluidos por otros entre las formas alotrópicas - Basándose en investigaciones teóricas y prácticas establece Tammann ⁽¹⁾ de que solo los cristales son cuerpos al estado sólido porque difieren esencialmente de los líquidos y gases; en los primeros las moléculas se hallan orientadas y muchas propiedades se presentan variables según las direcciones (vectoriales).

En los líquidos y gases son completamente idénticas sea cual fuere la dirección. - La idea de cristales líquidos no está de acuerdo con esta consideración. - Recientes experiencias basadas en el empleo de los rayos Röntgen establecen que los cristales líquidos no poseen tampoco estructura reticular como resulta para los sólidos.

Aceptando esta manera de ver no podrían considerarse estos cuerpos amorfos como variedades alotrópicas, como no se consideran tales al estado sólido y líquido de una materia, á menos de admitir las ideas ya expuestas de Le Chatelier y de Lothar Meyer. - Este se expresa así;

La transformación de una forma alotrópica es tan semejante al pasaje de un estado de agregación á otro, que en

(1) - Para mayores detalles: Traité de physique de Chérolson t 3º pág. 602.

rigor los tres estados de agregación de una sustancia cualquiera deben ser descriptos como tres modificaciones alotrópicas de esta sustancia⁽¹⁾."

Algunas propiedades de un cierto número de metales son alteradas cuando se les somete á manipulaciones como compresión, laminado, torsión, etc.. - Para explicar estos hechos se hacía la suposición de que la estructura cristalina se alteraba ó que metal pasaba al estado amorfo - Sin embargo el examen microscópico de planos pulidos ha llevado á G. Tammann⁽²⁾ á las siguientes conclusiones: que en el endurecimiento del metal los cristallitos del mismo son descompuestos por superficies de deslizamiento en cristales elementales - Se explica de esta manera sin recurrir á la alotropía, el aumento de la conductividad, la variación de las propiedades elásticas, mientras que la densidad y la fuerza electromotriz no sufren casi alteración y otras propiedades como la dureza no son alteradas por las manipulaciones

Los metales coloidales se encuentran comprendidos en ciertas otras entre las modificaciones alotrópicas. - La materia al estado coloidal posee una serie de propiedades que no dependen de la composición química de las mismas y que han permitido á los autores hacer de estas "soluciones" un estado

(1) - Citado en Post y Neumann "Traité d'analyse chimique"
t 1º pág. 880 2º edición francesa.

(2) - Z ph CH t 80 pág. 687 (1912) y Faust y Tammann Z ph CH.
t 75 pág. 106.

especial de la materia; el estado coloidal, así como existe el estado sólido líquido y gaseoso ⁽¹⁾. - Algunos lo han comparado al estado radiante. - Si en ciertos coloides se observan alteraciones de las propiedades químicas, vgr el platino coloidal, que es en parte disuelto por el ácido clorhídrico concentrado, se cree que sea debido á la presencia de aire.

La cuestión de decidir el número de modificaciones alotrópicas que presenta un elemento es en ciertos casos difícil. - Aún para aquellos estados bien estudiados los fenómenos observados pueden interpretarse diferentemente. - Ejemplos los presentan entre otros el fósforo y el nitrógeno. - Para algunos autores el fósforo rojo ordinario no es una modificación definida sino una solución sólida de fósforo blanco en fósforo metálico ó violeta ⁽²⁾ - Su composición sería función de la temperatura. - Ambas modificaciones (blanca y violeta) darían un ejemplo de alotropía dinámica.

Jolibois ⁽³⁾ dedujo de sus determinaciones, experimentales de densidad, tensión de vapor y análisis térmico, que el fósforo rojo es una variedad definida aunque inestable, de modo que según él se conocerán tres modificaciones del fósforo: fósforo blanco, fósforo rojo y fósforo piromórfico. - Todo esto sin entrar á considerar el fósforo rojo de Schenk, el fósforo negro, etc.

(1) - *Chouhon* Traité de physique t 1° pág. 724

(2) - Cohen y Olie Z ph CH t 71 pág. 1 (1909)

La cuestión del azoe activo está aún en discusión. Los fenómenos de luminiscencia y la notable afinidad del mismo para elementos como el sodio, iodo, fósforo, han sido atribuido por Strutt á una modificación alotrópica del nitrógeno; mientras Tiede y Domcke los refieren á la presencia de una cierta cantidad de oxígeno negando que se produzcan en nitrógeno puro (1).

En otra memoria (2) confirman estos resultados; Koenig y Elod (3) han recientemente demostrado que la intensidad de la luminiscencia es debilitada ó anulada por los vapores metálicos (Hg) mientras permanece operando con nitrógeno libre de oxígeno.

En estos últimos años E. Cohen y sus colaboradores han ensanchado considerablemente el campo de las investigaciones sobre la alotropía.

Estudiando una serie de metales Cu Zn Cd y elementos como Bi Fe (4) han podido demostrar que están constituidos dos por dos ó más modificaciones alotrópicas. - Los ensayos verificados con el dilatómetro le han permitido establecer los puntos de transición - Estos, se hallan generalmente á temperaturas bajas: para el Bi á 75°, para el Cd cerca de 60° etc.

A consecuencia de los persistentes fenómenos de retardo tanto

(1) - Ber t 46 pág. 4095 (1913)

(2) - Id. t 47 pág. 420 (1914)

(3) - Id. t 47 pág. 523 (1914)

(4) - Z ph CH t 82 pág. 567 (1913) - Id. t 87 pág. 409-419-426 (1914)

en el ascenso como en el descenso de temperatura, todo el Cd, Zn, Sn, etc. ("Cadmiumwelt", "Zinkwelt" etc) se encuentra al estado metastable en las condiciones de temperatura ordinaria.

Debido á esto, todas las constantes físicas y mecánicas determinadas hasta hoy se refieren á mezclas en cantidades indeterminadas de las modificaciones alotrópicas, es necesario pues una revisión - Solo el peso atómico queda excluido.

Muchas anomalías de densidad, punto de fusión conductividad eléctrica, y calor específico quedan de esta manera explicadas. - En una memoria de conjunto publicada recientemente, Cohen (1) emite la opinión de que todos los metales son capaces de dar dos ó más formas alotrópicas. - La velocidad de transformación de una en otra puede ser acelerada solo mediante artificios apropiados como subdivisión del material, ó agregado de electrólitos. - Como en general la transformación tiene lugar con una fuerte variación de volumen se verifica casi siempre la desagregación del metal.

Indica además la necesidad de determinar para cada variedad las constantes, que hasta ahora se han referido solo á mezclas variables dependientes del tratamiento térmico anterior.

El diagrama de fusión de las aleaciones debería igualmente verificarse por no haberse tenido en cuenta al establecerlo, la alotropía de los componentes. - Ensayos sobre aleaciones han sido ya verificados.

(1) - Z ph CH t 87 pág. 431 (1914)

Es muy probable que aplicando el método de Tammann para el reconocimiento de las modificaciones de una sustancia, se llegue á aumentar notablemente el número de los estados alotrópicos. - Se conocen ya, para muchas materias compuestas, varias formas correspondientes á grupos diferentes (para el agua 6 grupos de una ó varias formas cada uno)

CARACTERES DE LAS MODIFICACIONES ALOTROPICAS - El término alotropía se aplica, (como ya fué indicado) á fenómenos diferentes, en unos casos á la polimería de elementos como oxígeno, ozono, oxozono, en otros á la isomería ó alpolimorfismo.

De todas las modificaciones de un elemento existe en general á una temperatura y presión dada, solo una que es estable: exceptúase naturalmente el punto de transformación donde existen en equilibrio las dos modificaciones (1) - Las otras modificaciones son inestables. - El azufre monoclinico debajo de 95.45 y el azufre rómbico sobre 95.45 se hallan en este caso. - La transformación de estas variedades se verifica sea espontáneamente, por contacto con la forma estable ó con ayuda de un disolvente, con velocidad muy variable.

Ostwald ha propuesto el término metastable para de-

(1) - Las curvas de transformación de Tammann establecidas para el ~~ioduro~~ de metileno y nitrato de amonio muestran que existen igualmente puntos triples es decir, que para un valor determinado de la presión y temperatura se pueden presentar simultáneamente tres formas.

//signar este estado semejante á la sobrefusión y sobrecalentación - Las modificaciones metastables no se conservan sino en ausencia de la forma estable - la resistencia á la transformación se atribuye al frotamiento interno - Aún iniciado, el cambio se verifica con mayor ó menor rapidez; Existen otras formas que son inestables en todas las condiciones de temperatura á una presión determinada; el aumento de presión ha podido en muchos casos volverlas estables.

Las modificaciones tienen solubilidad y tensión de vapor tanto mayores cuanto mayor es su inestabilidad.

Si las modificaciones A y B se encuentran en un espacio cerrado á una temperatura que no sea la de la transformación, la modificación inestable desaparece. - Una inversión de las tensiones es imposible pues en este caso la variedad inestable crecerá á expensas de la estable y se establecería un movimiento perpetuo.

Admitido esto, la medida directa ó indirecta de la tensión de vapor permite medir la estabilidad relativa de una forma.

Jolibois (1) hizo las determinaciones en tensión de vapor para las diferentes modificaciones del fósforo. - El estudio de las curvas de tensión de vapor le ha permitido afirmar la existencia de tres modificaciones: fósforo blanco, rojo y piromorfo, además se puede establecer que el fósforo blanco

(1) - C R t 151 pág. 382 (1910)

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

donde p_c es la presión máxima del carbono sólido, á la temperatura considerada, esta es constante

luego $K_1 p_c = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$ El primer miembro y por consi-

guiente el segundo crecen con p_0 .

La constante de equilibrio de la segunda ecuación sería

$$K = \frac{p_{CO} \times p_{FeO}}{p_{CO_2} \times p_{Fe}} ;$$

siendo el cociente $\frac{p_{FeO}}{p_{Fe}}$ constante se tiene

$$K_2 = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} ;$$

si la suma de las presiones parciales del óxido de carbono y anhídrido carbónico es P resulta:

$$P = K_1 p_c \frac{1 + K_2}{K_1^2}$$

Esta fórmula dada por A Smits difiere algo de la de Schenck y Heller que es

$$P = K_1 \frac{1 + K_1}{K_1^2}$$

Se ve que los valores de P son proporcionales á la tensión de vapor del carbono empleado.

Schenck y Heller acompañaban á la determinación de la presión, un análisis de la mezcla de óxido de carbono y anhídrido carbónico para establecer la relación en que se encuentran.

Del gráfico reproducido en su memoria se ve que la curva de presión del carbón amorfo es la de mayor valor, de donde se deduce que es la forma más lábil. - La forma más estable es, como era de esperar, el grafito con la menor tensión. - La curva de presión del diamante se halla entre la del carbono amorfo y la del grafito, más cerca sin embargo de la primera.

Smits ha hecho notar en su memoria, que debido á la separación del grafito del óxido de carbono (en el primera ecuación escrita), no se ha medido en realidad ningún estado de equilibrio cuando se ha operado con el diamante ó carbón amorfo. - Sin embargo los valores obtenidos proporcionan una idea de la estabilidad de estas formas.

La solubilidad sigue la misma relación que la tensión de vapor. - Un raciocinio análogo al ya hecho la justifica. - Supongámos las dos variedades en presencia de un disolvente cualquiera, la variedad inestable se transforma exponétneamente en la estable; si esta fuera la más soluble, los cristales de la primera crecerán á sus expensas; se tendría realizado un movimiento perpetuo - La solubilidad es pues tan to mayor cuanto más inestable es la forma considerada.

Determinaciones experimentales han sido verificadas para el azufre por M. Meyer (1).

Los resultados de sus experiencias son que, debajo de 98.6 el azufre monoclinico es más soluble que el azufre rómico, y que á una temperatura dada la relación de las con-

(1) Citado en Wallerant Cristallographie pág. 257

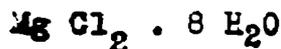
//tidades disueltas es constante é independiente del disolvente.

Esta relación puede deducirse teóricamente mediante los principios de la termodinámica, suponiendo un disolvente en el cual las modificaciones sean poco solubles, para que se pueda aplicar las leyes de las soluciones diluidas. - Se ha llegado así al siguiente principio: la relación entre las solubilidades es la misma que la de las tensiones máximas la fórmula final es la siguiente: (1)

$$\text{Log } \frac{C_n}{C_1} = \int_T^P \frac{RdT}{2T^2}$$

Donde R es el calor de transformación, T la temperatura absoluta, dT aumento de temperatura, P es la temperatura de transformación, C_1 y C_{11} son las concentraciones. - El segundo miembro no depende de la naturaleza del disolvente y si C_1 y C_{11} se refieren al vapor tampoco cambia, en este caso la relación sería la de las tensiones de vapor, Bronsted halló para la relación de las solubilidades del azufre rómbico y monoclinico en distintos disolventes 1,2 á 1,4.

Van't Hoff y Saperhoffer (2) han determinado igualmente la solubilidad de la forma estable é inestable del



Como consecuencia de las relaciones entre las ten--

(1) - La deducción de la misma se halla en Van'tHoff Leçons de Chimie Physique - La statique chimique pág. 137.

(2) Id. pág. 134

//siones de vapor puede deducirse que la modificación más estable debe fundir á mayor temperatura. - Basta examinar el



Fig. 1

curso de las curvas de la fig. 1 en la cual III es la curva de tensión de vapor del líquido; la curva I la tensión de vapor de la forma metastable y la II la de la forma estable, que como se ve es siempre menor que la anterior. - Los puntos A y B representan los puntos de fusión de las modifica-

ciones I y II - El primero es menor que el segundo y en general cuanto más inestable es una forma funde á una temperatura tanto menor.

Las demás propiedades físicas son en general alteradas por el pasaje de una forma á otra; la densidad, el calor específico, el índice de refracción, la dilatación etc. son distintas según las variedades, pero entre ellas no se han hallado relaciones generales - En ciertos casos el pasaje de una forma á otra no altera algunas constantes como el volumen y por consiguiente la densidad. - Las variedades A y B del selenio gris ofrecen un ejemplo.

Cohen y Olie ⁽¹⁾ han estudiado la siguiente cuestión: si los volúmenes atómicos de las modificaciones alotrópicas

(1) - 2 ph CH t 71 pág. 385 (1910)

convergen hacia un mismo valor cuando la temperatura disminuye. - El resultado de sus experiencias, verificadas con variedades de carbono y estaño es que entre los límites de temperatura observados 13° á 164° no existe convergencia.

Los distintos estados alotrópicos contienen cantidades de energía diferente, resultando que su transformación en un mismo compuesto es acompañada de una variación térmica variable según la forma de que se parta. - Este hecho permite la medida indirecta del calor de transformación de una modificación en otra.

El fósforo blanco y el fósforo rojo son oxidados por el oxígeno; la diferencia de los calores de combustión es de cerca 4 Calorías por átomo gramo á favor del fósforo blanco. - La misma diferencia se encuentra cuando se disuelven ambas formas en bromo.

Sin embargo si esta diferencia fuera del orden de los errores experimentales como ocurre en ciertos casos, no sería posible asegurar la existencia de dos modificaciones alotrópicas.

Datos sobre esta cuestión se encuentran en Berthollet "Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie" t 1^o pág. 553.

MÉTODOS DE RECONOCIMIENTO - Para establecer la existencia de modificaciones alotrópicas de un elemento se siguen diversos procedimientos. - Cuando estas pueden observarse á temperatura y presión ordinaria el estudio de las diferencias que presen-

0001

0002

0003

0004 site comu

0005

1

0006

0007

Geuther había creído una nueva variedad el arsenico producido en la precipitación, por el agua, de una mezcla de $P Cl_3$ y $As Cl_3$. La densidad de esta forma determinada por el mismo fué hallada por Engel demasiado elevada lo que atribuye á la presencia de $As_2 O_3$.

Se puede usar el método del frasco haciendo hervir el líquido con la materia pulverizada ó bien usando líquidos de la misma densidad de la materia la cual es comprimida fuertemente para expulsar el aire. - Aún así en ciertos casos, como en el carbón de leña no se obtienen resultados constantes.

La determinación de la densidad en mezclas de dos modificaciones en proporciones distintas, conduce á números variables, entre límites á veces bastantes amplios; esto puede ya ser un índice de la complicación de la materia ensayada. La medida de otras propiedades como punto de fusión, conductividad eléctrica, calor específico dilatación, etc. permiten distinguir formas diferentes.

Un método interesante para decidir si dos variedades de una sustancia son ó no modificaciones alótropicas es el siguiente: se determina la fuerza electromotriz que se desarrolla en una cadena galvánica compuesta de: la variedad A, un líquido apropiado, la variedad B.

Este método ha sido usado por Cohen para determinar la temperatura de transformación del estaño gris en blanco, sirve igualmente para demostrar que son variedades diferentes.

La cadena en este caso era estaño gris - solución de clorotaiato de amonio - estaño blanco. - Si el estaño gris se transforma en blanco, ó el blanco en gris la fuerza electromotriz se hace cero siendo los extremos iguales. - El método no está tampoco libre de errores. - En el estudio de las variedades roja y amarilla del óxido de mercurio, siguiendo este procedimiento, la diferencia de solubilidad es la causa (según Ostwald) de la pequeña diferencia de potencial encontrada por Cohen. - En casos como este en que las extremidades de la cadena no son conductoras hay que añadir mercurio. Cuando se trata de modificaciones cristalizadas de un elemento, se establece la simetría de estas mediante medidas cristalográficas. - En este caso se tiene que hacer con modificaciones polimorfas.

El diferente comportamiento químico del oxígeno y del ozono fué interpretado al principio suponiendo que el ozono fuera un peróxido superior al agua oxigenada, ó un compuesto oxigenado del azoe. - Solo más tarde se reconoció que no eran sino el mismo elemento.

Mendéléeff (1) hace notar que no existen términos para distinguir entre el oxígeno O elemento y el O₂ cuerpo simple. - Este último se podría llamar gaz oxígeno.

No siempre es posible observar á la temperatura y presión ordinarias las formas de una misma materia, por ser algunas de ellas inestables en estas condiciones. - Se recu

(1) - Principes de Chimie t 1^o pág. 350

//rre entonces al siguiente método: Se hace variar la temperatura ó la presión y se siguen las variaciones simultáneas de otras propiedades físicas como dilatación, conductividad eléctrica, volumen, etc. - Mientras se trata de una modificación las variaciones son continuas; en el momento del pasaje á otra forma se produce una discontinuidad. - Es así como se ha llegado á establecer la existencia de dos variedades de hierro α y β con sus propiedades y dominios de estabilidad definidos (1)

Se afirma que las diferencias entre las variedades polimorfas de una materia desaparecen cuando se pasa al estado de líquido, de vapor ó de solución (2). - Sin embargo no es posible observar siempre estas modificaciones al estado líquido y de gas, y no está demostrado que las agrupaciones moleculares desaparezcan completamente en la fusión y vaporación. (3) Más adelante al tratarse de las teorías se discutirá más ampliamente esta cuestión.

(1) - Moissan Traité de Chimie minérale t 4 pág. 320

(2) - Van't Hoff Leçons de Chimie Physique - La statique chimique pág. 132

(3) - Wallerant Cristallographie pág. 205

$A = \frac{1}{423}$, p la presión que soporta la mezcla de sólido y líquido á la temperatura de fusión T , ρ el calor latente de fusión, δ el volumen específico del líquido, S , el volumen específico del sólido y $\frac{dt}{dp}$ la variación de la temperatura de fusión con la presión.

Para aplicarla á las modificaciones alotrópicas es necesario dar á ρ el valor del calor latente de transformación á δ el volumen específico de la modificación que se forma con absorción de la cantidad de calor ρ y S el volumen específico de la modificación estable á baja temperatura ⁽¹⁾

Para calcular la variación producida por una atmósfera de presión se le da á dp el valor de 10.333 Kgr por cm^2 de superficie, se tiene pues:

$$10.333 \frac{A \delta (\delta - S)}{\rho}$$

Como $\delta - S$ es generalmente muy pequeño resulta que la variación de la temperatura con la presión tiene también un valor pequeño; ρ es siempre positivo, representa la cantidad de calor absorbido, T y A lo son igualmente de donde resulta que el signo de $\frac{dp}{dt}$ es el mismo que el de $(\delta - S)$.

(1) - Mayores detalles se encuentran en: Chwolson Traité de physique t 3º pág. 640 — Duhem Traité élémentaire de mécanique chimique t II pág. 62 — Van't Hoff Leçons de Chimie Physique - La dynamique chimique pág. 20 etc.

Si $(\delta-S)$ es positivo es decir que $S < \delta$ ó que la variedad estable á baja temperatura tiene una densidad mayor que la otra, dp y dt tienen el mismo signo lo que significa que la temperatura de transformación debe aumentar con la presión; es el caso de la mayoría de los cuerpos.

Si $\delta-S$ es negativo, dp y dt tendrán signos contrarios y la temperatura de transformación bajará cuando la presión aumenta, lo que ocurre en ciertos casos como con el Ag I.

Esta fórmula ha sido verificada para el caso del azufre y otros cuerpos; Reicher encontró experimentalmente que la temperatura de transformación se eleva de $0^{\circ}05$ por atmósfera de presión. - El cálculo de la variación por la fórmula establecida conduce al valor $0^{\circ}045$ admitiendo $q = 2,52$ C (1).

Le Chatelier y Mallard (2) han estudiado la variación de la temperatura de transformación del Ag I amarillo en rojo. - A la presión ordinaria la temperatura de transformación se halla á 146° pero disminuye con el aumento de presión; á 3000 atmósferas el cambio se efectúa á temperatura ordinaria. - Han verificado además que estos resultados experimentales concuerdan con los valores deducidos por la fórmula anterior. - Para otras materias se ha igualmente verificado la concordancia entre los datos teóricos y experimentales.

A la temperatura de transformación las dos variedades

(1) - Duhem loc cit pág 63

(2) - Id. pág. 63.

Las tienen la misma tensión de vapor y para las transformaciones enantiotrópicas, esta temperatura está situada debajo del punto de fusión de la variedad más fusible. - En la figura 2 la tensión de vapor de las dos variedades está representada por I y II; la tensión de vapor del líquido por III, es evidente que S_I y S_{II} representan las presiones de fusión de las modificaciones I y II á las presiones correspondientes; A que es el punto de transformación de I en II, está á la izquierda de S_{II} y S_I es decir le corresponde una temperatura menor. - Si



Fig. 2

mediante un artificio cualquiera se hace que S_{II} llegue á tener un valor menor que A, la transformación no es ya enantiotrópica sino atrópica. - Una variedad será entonces la estable y la otra inestable á todas temperaturas.

Teóricamente es posible deducir el punto de fusión de una de las modificaciones cuando se conoce: el calor de fusión de la misma, el calor de solidificación de la otra forma el calor de transformación y el punto de fusión de la otra modificación.

Aplicando los principios de la termodinámica, suponiendo dos modificaciones como el azufre rómbico y el monoclí

//nico se llega á la siguiente fórmula: (1)

$$\frac{Q_r - Q_m}{T_r m} + \frac{Q_g - Q_r}{T_r g} + \frac{Q_m - Q_g}{T_m g} = 0$$

Tomando para sus términos los siguientes valores:

$Q_r - Q_m$ - Calor de transformación = 2,52

$Q_g - Q_r$ - Valor desprendido en la fusión del azufre rómbico = 11,97

$Q_m - Q_g$ - Calor desprendido en la solidificación del azufre monoclinico = 9,45.

$T_r m$ temperatura absoluta de transformación del azufre rómbico en monoclinico = $273 + 95,6$

$T_m g$ punto de fusión del azufre monoclinico = $273 + 120^\circ$. De esto se deduce para $T_r g$ = temperatura absoluta de fusión del azufre rómbico $273 + 114,6$

Si se rehace el cálculo admitiendo para $Q_r - Q_m$ el valor 2,52, dando á $T_r m$ el reciente valor de $273 + 95,45$ y á $T_m g$ el valor $119,25$ resulta para el punto de fusión del azufre rómbico el valor $273 + 114,1$ número aún mayor que el dado por Kruyt y Smith y Carson = $273^\circ + 112,8$ para el azufre rómbico con cantidades mínimas de azufre μ

Una deducción que puede sacarse de la ecuación general 1 es la siguiente: que en toda transformación enantiotrópica la variedad estable á baja temperatura se forma siem

(1) - Van't Hoff loc cit pág. 24

//pre con desprendimiento de calor á partir de la modificaci3n estable á mayor temperatura.

En efecto, si se consideran las dos modificaciones en el punto de transformaci3n sus tensiones de vapor son iguales, m3s arriba la tensi3n de vapor de la variedad estable á baja temperatura es como se sabe mayor que la de la estable en estas condiciones. - Se puede aplicar entonces la igualdad escrita con la condici3n de reemplazar, (5 - 3), que es la diferencia de los volúmenes específcos de las dos modificaciones s3lidas, por la diferencia entre el volúmen específcico del vapor y el volúmen específcico del s3lido, pr3cticamente igual al volúmen del vapor; ρ ser3a el calor latente de vaporizaci3n y T la temperatura á la que se opera.

Como se ve en la figura (2) se tendr3a $dp_u > dp_r$ y por consiguiente

$\rho_u > \rho_r$ ó - ' $\rho_u - \rho_r = M$ cantidad positiva. - Como $\rho_u - \rho_r$ es la diferencia de los calores de vaporizaci3n, representar3a por consiguiente el calor de transformaci3n de I en II luego: la forma II se forma de la I con desprendimiento de calor. - Sobre la transformaci3n alotr3pica ejercen influencias algunos agentes que actúan como catalizadores, ó hacen desentender la transformaci3n, ó modifican el equilibrio.

Los electr3litos actúan en ciertos casos como catalizadores positivos. - La transformaci3n Sn gris \rightleftharpoons Sn blanco es acelerada por la presencia de soluciones de clorostañato de amonio. - La forma Bi α , que puede quedar facilmente en estado metastable á temperatura de m3s de 70° superiores á la de

transformación, se transforma en el Bi_β con relativa rapidez si se añade un electrólito. - De la misma manera el Bi_β pasa á Bi_α cuando se parte de mezclas de ambos colocadas á temperaturas menores de 75° . - Cohen y Moesveld ⁽¹⁾ á fin de determinar el peso específico del Bi_α , tratan el Bi ordinario (mezcla de Bi_α y Bi_β) con solución más ó menos $\frac{N}{20}$ de KCl á la temperatura ambiente; la variedad β se transforma completamente en la variedad α .

El iodo actúa igualmente acelerando la velocidad de reacción en ciertos casos. - El fósforo blanco líquido, á 150° 200° pasa rápidamente á rojo en presencia de pequeñas cantidades de iodo mientras la transformación directa es mucho más lenta.

Existen por otra parte catalizadores negativos como el anhídrido sulfuroso. - En el azufre fundido se encuentran en equilibrio dos variedades S_λ y S_μ ; aparte de la diferencia de propiedades en este estado, las que serán detalladas más adelante, el S_λ da por solidificación azufre cristalino y el S_μ , azufre amorfo insoluble en sulfuro de carbono. - El anhídrido sulfuroso actúa retardando la transformación $\text{S}_\lambda \rightleftharpoons \text{S}_\mu$. Este equilibrio depende de la temperatura; á la temperatura de solidificación del azufre la cantidad de S_μ debería ser inapreciable, sin embargo, á causa de la presencia del anhídrido sulfuroso el equilibrio $\text{S}_\lambda \rightleftharpoons \text{S}_\mu$ existente á la temperatura del azufre líquido se conserva, y en la soli-

(1) - Z ph CH t 85 pág. 419 (1913)

Polimerización se forman cantidades más ó menos grande de unafre insoluble en sulfuro de carbono. - Eliminando este catalizador (con amoniaco) el equilibrio se establece rapidamente.

La temperatura de transformación puede ser alterada por la presencia de materias extrañas. - Vestigios de selenio de plata disminuyen de 13° este punto en el caso de la transformación de vítreo en trigonal. - De la misma manera la presencia de cantidades variables de Sn hace descender hasta menos de 71° el punto de transformación: 3 rómbico \rightleftharpoons 3 monoclinico.

La luz que ejerce una fuerte influencia en ciertos casos. Mars⁽¹⁾ ha observado el siguiente hecho: que si deja á la luz el selenio unido en contacto con un disolvente, su superficie se recubre de cristales de la forma roja mientras en la oscuridad el fenómeno no se presenta.

El pasaje de la primera forma á la segunda depende ser suficiente para que el cambio se verificara. - Se podría admitir que la transformación se efectúa con extrema lentitud en la oscuridad ó que la disolución es sumamente lenta. Sin embargo la solubilidad de una materia es una función de la temperatura.

MONOTROPIA - Al lado de polimerizaciones estables existen otras

(1) - Ber t 39 pág 69" (1903)

que á la presión ordinaria son inestables á toda temperatura. Algunas de estas formas no se pueden observar sinó por un momento, otras son algo más estables y en ciertos casos parecen realmente estables. - El estudio de algunas de sus propiedades permite en estos casos decidir la cuestión. - Entre otros se presenta el ejemplo del fósforo blanco. - Jolibois⁽¹⁾ lo considera como la modificación estable á temperatura superior á 610° ; sin embargo se conserva perfectamente á la temperatura ordinaria, pero su solubilidad que es mucho mayor que la del fósforo rojo y piromorfo indica que es más inestable que ellos. - De la misma manera, la tensión de vapor del fósforo blanco es mayor que la de las otras variedades como el mismo autor lo ha determinado. - La transformación fósforo blanco - fósforo rojo sería monotrópica.

El retardo que se verifica en una transformación que debería efectuarse espontáneamente, es debido al frotamiento interno. - Como este disminuye con la temperatura se comprende que esta acelere el pasaje de estas modificaciones á las estables. - No existe sin embargo una temperatura de transformación determinada. - Se ha supuesto que en estos casos el punto de transformación se halla situado más arriba de la temperatura de fusión.

En la figura 3 está representado el caso de la monotropía, I y II son las curvas de tensión de vapor de las varie

(1) - C R t 151 pág 382 (1910)

//dades, I pertenece á la forma inestable, II á la estable, III

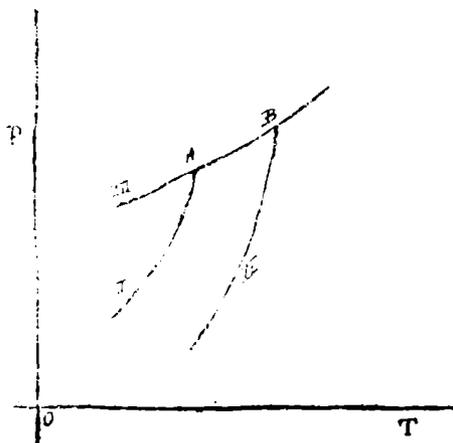


Fig. 3

es la curva de tensión del líquido; A y B serían los puntos de fusión de ambas formas. - Como se ve, á ninguna temperatura tienen la misma tensión de vapor. Las prolongaciones de las curvas I y II podrían cortarse en un punto de transformación no observable en las condiciones ordinarias - Au-

mentando sin embargo la presión se puede hacer variar de tal modo la posición de este punto que llegue á quedar debajo la temperatura de fusión pasando entonces la transformación á ser enantiotrópica.

Otras explicaciones son sin embargo posibles; se puede suponer que el punto de transformación se halla situado demasiado bajo, entonces el frotamiento interno sería de tal orden que impediría la transformación.

Algunos compuestos estudiados por Tammann le han proporcionado curvas de transformación que á partir de un cierto valor se bifurcan, el dominio comprendido entre ambas es el de las dos formas, que son entonces igualmente estables; fuera de él la transformación podría hacerse reversible. - Un ejemplo lo ofrece el fenol.

- TEMPERATURA DE TRANSFORMACION -

- Métodos de determinación -

Si dos modificaciones son enantiotrópicas presentan una curva de transformación - La determinación de la temperatura de transformación bajo una presión dada se efectúa según el siguiente método: haciendo variar la temperatura ó la presión las propiedades físicas del cuerpo varían de una manera continua mientras se trata de la misma modificación; cuando esta pasa á una segunda se produce una discontinuidad más ó menos marcada. - No todas las propiedades se prestan igualmente á la determinación de la temperatura de transformación; en algunas variedades el pasaje de una forma á otra no altera ciertas constantes. - La facilidad y la exactitud de la determinación dependerán de la oportuna elección del método.

Existen procedimientos sencillos para determinar aproximadamente el punto de transformación, Beck y Ebbinghaus⁽¹⁾ indican el siguiente: se funde la sustancia en un tubo de ensayo, se deja solidificar y se lleva en un baño frío de modo que la temperatura descienda paulatinamente. - Por alteración de la estructura cristalina se puede observar la separación de los cristales adheridos á las paredes del tubo, generalmente con ruido.

Para determinar la temperatura de transformación se lee en un termómetro la temperatura á la cual se produce la

(1) - Ber. t 39 pág 3870 (1906)

separación de la sustancia, del tubo.

Los autores indican un cierto número de ejemplos en tre ellos el azufre. - Este, fundido en un tubo de ensayo dió los siguientes resultados: de 25° á 90° separación completa de las paredes del tubo, á 95° comienzo de empañamiento de es tas el cual aumenta rápidamente á 96° ; á 115° aún no funde el azufre de 120° á 121° la fusión se verifica.

Se puede establecer pues con relativa exactitud el punto de transformación.

Para el mismo cuerpo Van't Hoff ⁽¹⁾ indica un exámen microscópico que se verifica con pequeñas cantidades de sustancia; se agrega un disolvente para facilitar la trans-- formación y se calienta y enfría alternativamente; la tempera-- tura es conocida; cuando aparecen las dos variedades en equi-- librio se tiene la temperatura de transformación.

Para determinaciones más exáctas se usan otros pro-- cedimientos.

METODO DILATOMETRICO - Se observa el volúmen de la materia á temperatura variable. - Teóricamente se deberá tener un gráfi-- co como el indicado en la figura 4. AB representa la dilata-- ción de la modificación estable á baja temperatura, CB corres-- ponde á la temperatura de transformación que permanece cons-- tante mientras el cambio se verifica; CD sería la dilatación

(1) - Loc cit pág. 21

de la modificación estable á temperatura elevada. - Practica-

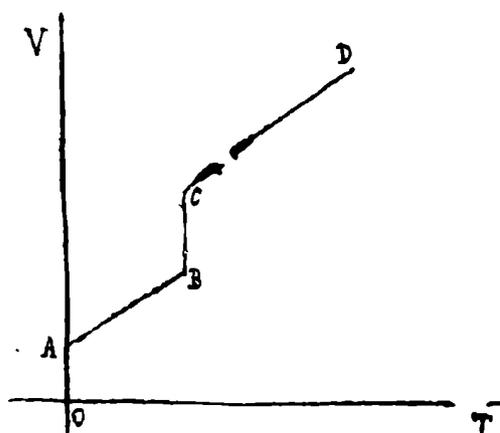


Fig. 4

mente no se presenta siempre tan sencillo el fenómeno; la porción vertical BC puede ser reemplazada por una línea más ó menos inclinada según que la variación de temperatura sea más ó menos lenta. - Practicamente se opera con el dilatómetro que puede ser el usado para los líquidos cuando

se introduzca la materia fundida; en general tiene además un tubo no capilar pues es necesario introducir la materia al estado sólido. - Se coloca una mezcla de las dos modificaciones ó se efectúa una transformación parcial en el aparato y se añade un líquido sin acción química; para transformaciones que presentan fenómenos de retardo se agrega un líquido ó mezcla que disuelva un poco de la sustancia, para facilitar la transformación. - Se coloca en un baño á temperatura constante y se observa la posición del líquido en el capilar. - Esta desciende cuando se produce la modificación de menor volumen específico y sube en caso contrario; á la temperatura de transformación permanece invariable. - Se toman las diferencias de temperatura cada vez más reducidas.

Tammann y Sahmen ⁽¹⁾ han ideado un dilatógrafo que

(1) - Citados en Chwolson loc cit pág. 647 t 3°

'

//nómenos de retardo que modifican las líneas ABCD ; en lugar de la recta BC se tienen curvas como OP figura 6 y en otros

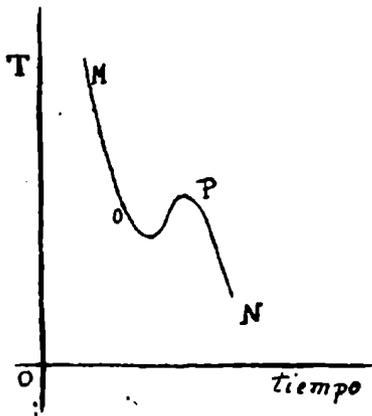


Fig. 6

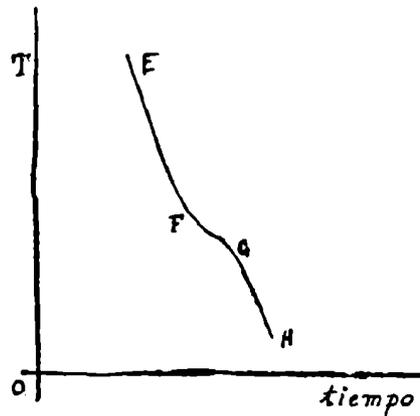


Fig. 7

casos queda reducida á una simple inflexión FG (figura 7) Baret ha observado en el hierro el fenómeno siguiente: la temperatura de este metal calentado gradualmente hasta el rojo sombra, muestra en este punto un ascenso de temperatura espontaneo debido á su transformación en la variedad β . La variedad E del selenio gris se produce igualmente á expensas de la variedad α con desprendimiento de calor.

En estos casos las variaciones de calor son inversas á las que se producen en las modificaciones enantiotrópicas.

La consideración de las figuras 5 y 6 muestra que no es fácil determinar siempre con exactitud la temperatura de transformación.

La práctica de este método se encuentra en numerosos manuales.

Como las modificaciones sólidas poseen en general tensiones de vapor muy pequeñas, el método que consistiría en medir la diferencia de las tensiones de vapor de las dos variedades no puede ser usado.

MÉTODOS ELECTRICOS - Medida de la resistencia eléctrica.- La temperatura y la resistencia eléctrica de un metal están ligados por una relación lineal cuando no existe transformación alotrópica. Cuando se produce transformaciones moleculares, como ocurre por ejemplo con el hierro, la resistencia eléctrica sufre variaciones bruscas.

Le Chatelier ⁽¹⁾ ha verificado este fenómeno en el hierro.

MEDIDA DE LA FUERZA ELECTROMOTRIZ - Se indicó ya que para establecer la diferencia de dos modificaciones alotrópicas puede hacerse uso de una pila de transformación. - Esta sirve igualmente para determinar la temperatura de transformación. - En efecto, si las dos extremidades de la cadena son las dos modificaciones alotrópicas se produce, como se sabe, una diferencia de potencial; si se eleva ó se disminuye la temperatura de la pila se llega á un cierto valor para el cual la fuerza electromotriz se hace igual á 0; en este caso una de las variedades se ha transformado en la otra. - Cohen ⁽²⁾ encontró así para la transformación del estaño gris y blanco la temperatura de cerca de 20°

(1) - C R t lll pág. 454

(2) - Revue générale des Sciences pures et appliquées (1910)

METODO OPTICO - las dos modificaciones pueden tener color distinto de modo que, aproximadamente, puede determinarse la temperatura de transformación por el cambio de color. - Muchas veces las modificaciones tienen el mismo color ó son incolores, es necesario entonces recurrir á la medida de otras constantes ópticas. - Cuando se trata de pequeñas cantidades de sustancias se puede operar con el microscopio convenientemente modificado. - Le Chatelier y Mallard han establecido la temperatura de transformación de la boracita.

Hasta aquí se ha tratado de las variaciones térmicas de las propiedades físicas, Tammann ha hecho numerosos ensayos sometiendo á presiones variables una serie de materias y midiendo la correspondiente variación de volumen. - Si la presión aumenta y la transformación se efectúa con disminución de volumen se comprende como llegado al punto de transformación se puede verificar una notable disminución de aquel sin que la presión aumente. - Entre las materias ensayadas se encuentran el azufre. - Las curvas de transformación de esta materia muestran que á partir de la presión de 1440 Kgr por cm^2 no existe azufre monoclinico y que el azufre rómbico funde directamente; el punto de fusión es de 154° á la presión indicada.

Tammann estableció las existencias de varias curvas de transformación para el agua el ioduro de metileno, etc. etc

7

= -

-

= 0

- p

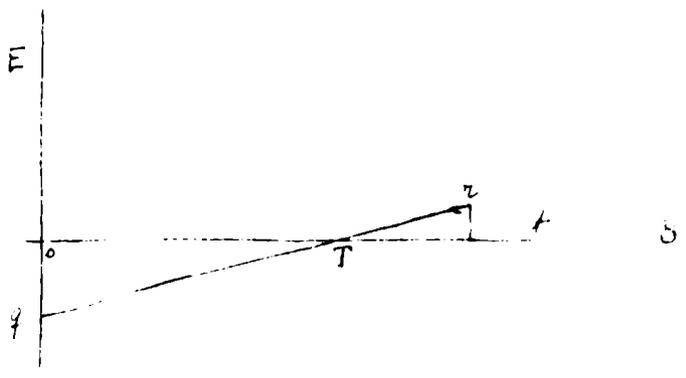
- p

p

p +

= =

p



— — — — —

—

! = — +

(

!

.

33

||

||

||

||

||

||

||

||

- DETERMINACION DE LOS PESOS MOLECULARES -

Peso molecular de los sólidos

No existe hasta hoy un método que permita determinar con seguridad el peso molecular de la materia al estado sólido. Van't Hoff ha extendido á las soluciones sólidas la teoría de las soluciones líquidas.

Las experiencias de difusión de gases en sólidos; la penetración del hierro dulce por el carbón, las experiencias más recientes de Roberts - Austen de difusión mutua de metales al estado sólido á temperaturas más ó menos elevadas, las de W. Springy sobre soldaduras de metales y formación de aleaciones á temperaturas menores que las de fusión, muestran que existe un poder de difusión en los sólidos.

Esto permite suponer la existencia de una presión osmótica en las soluciones sólidas formadas, cuya medida directa es por ahora imposible pero la extensión de las leyes que la rigen, permiten determinar el peso molecular al estado sólido⁽¹⁾. Parece justificar esta aplicación: la disminución de la tensión de vapor del agua de cristalización de ciertas sales cuando se les añade otras, y la formación de soluciones sólidas sólidas en la separación crioscópica del disolvente.

Este último fenómeno es acompañado de un descenso a normal del punto de congelación del disolvente.

(1) - Van't Hoff Leçons de Chimie Physique La statique chimique pág. 67.

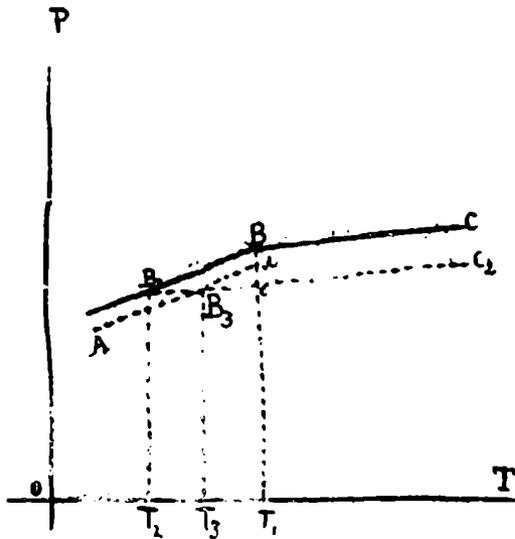


Fig. 9

stenoic effect

(10)

$$\frac{S_1}{\sqrt{V_2}} =$$

(11)

$$\frac{1}{2} =$$

$$\frac{2}{2} =$$

mismo, según este método, en ambos estados Giran (1) ha hecho ensayos tratando de determinar el peso molecular de los ácidos meta, para y ortofosfórico al estado sólido. - Hizo uso de soluciones acéticas y en todos los casos verificó que el peso molecular disminuía con el tiempo, tendiendo á un límite tanto menor cuanto mayor era la dilución. - Prolongando la curva que da la variación del peso molecular con el tiempo llega, cuando este es igual a 0, al peso molecular correspondiente al estado sólido ó líquido del cual ha partido. - Así para el $H_3 PO_4$ sólido ó sobrefundido el peso molecular corresponde á $(H_3 PO_4)_2$; para el ácido perofosfórico sólido ó líquido $(H_4 P_2 O_7)_3$ y para el ácido metafosfórico sólido $(HPO_3)_5$

R. Schenck trató de determinar el peso molecular del fósforo rojo estudiando la transformación del fósforo blanco en rojo. Operando con una solución del primero en tribromuro de fósforo, determinando la cantidad de fósforo rojo formada y teniendo en cuenta la pequeña solubilidad de este en el disolvente, se puede aplicar la fórmula de la velocidad de reacción

$$-\frac{dG}{dt} = K C^n \quad \text{en la que } C \text{ es la con-}$$

centración, t el tiempo; K una constante y n el número de moléculas de fósforo ordinario que se condensan

Integrando se tiene:

$$K = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{C_0^{n-1}} - \frac{1}{C_t^{n-1}} \right) \quad \text{siendo } C_0 \quad \text{con}$$

(1) C R t 146 pag. 1393 (1908)

//centración inicial.

El valor de K es más ó menos constante para n igual á 2. - El fósforo rojo parece resultar pues de la condensación de dos moléculas de fósforo blanco (en otras condiciones más de dos) sería P_8 (1).

Tammann (2) hace también algunas suposiciones sobre el peso molecular de los cristales. - Cree improbable la polimerización de un líquido normal cuando se efectúa la cristalización, de modo que el peso molecular del sólido sería idéntico al del líquido. - De los líquidos asociados se pueden formar cristales de diferentes clases de moléculas pero estas existen ya en el mismo líquido. - La determinación del peso molecular de los sólidos queda así referida á la de los líquidos de los cuales se originan. - Una verificación directa de esta hipótesis no es aún posible.

Se comprende la importancia que presenta este asunto para el estudio de las modificaciones alotrópicas; si se tuviera un método que permitiera deducir el peso molecular de los sólidos, se podrían someter á la verificación experimental ciertas hipótesis que, basándose á veces en analogías de dudosa exactitud; atribuyen á las distintas formas pesos moleculares diferentes

(1) - Moissan loc cit t 1º pág. 715

(2) - Z ph CH t 82 pág. 172 (1913)

- PESO MOLECULAR DE LOS LIQUIDOS -

De todos los métodos propuestos hasta hoy para la determinación del peso molecular de los líquidos ninguno puede determinar con exactitud el grado de asociación de estos; permiten solo afirmar la existencia ó ausencia de polimerización.

Aunque las modificaciones alotrópicas al estado líquido son raras, se hará un resumen de los trabajos publicados en estos últimos años, que han venido á limitar la aplicación de muchos métodos propuestos para la determinación del peso molecular de los líquidos.

Los líquidos asociados se componen de diferentes clases de moléculas formadas por moléculas simples, dobles, triples, etc.; estas casi siempre coexisten en estos líquidos. - El factor de asociación es un valor imaginario; si se supone que existen moléculas $X_1 X_2 X_3 \dots$ sacando el término medio se tiene X_x donde x sería el factor de asociación ⁽¹⁾. Si a, b, c, \dots fueran los números de moleculares $X_1 X_2 X_3 \dots$ el valor de x sería: $x = \frac{a + 2b + 3c + \dots}{a + b + c + \dots}$. En los diversos estados de condensación las propiedades físicas del líquido son diferentes y se puede considerar á éste, como una sustancia diferente para cada estado distinto; ⁽²⁾ como se consideran estados alotrópicos diferentes los de un vapor ó gaz de diferente atomicidad por ejemplo:

I_2 é I , S_8 , S_2 y S , etc.

(1) - Tyrer Z ph CH t 80 pág 50 (1912)

(2) - Batschinski Z ph CH t 75 pág 665 (1911)

Entre los métodos más usados para la determinación del peso molecular al estado líquido se encuentra el de Ramsay y Shields que permite operar en un amplio espacio de temperatura. El tvös estableció la siguiente igualdad:

$$\gamma (Mv)^{\frac{2}{3}} = K(T_0 - T - 6) \quad \text{en el que } \gamma \text{ es}$$

la tensión superficial en dinas por centímetro á T ; v el volumen específico líquido á la temperatura absoluta T , T_0 la temperatura crítica absoluta, M el peso molecular y K una constante. - Ramsay y Shields han encontrado que para líquidos normales se puede atribuir á K el valor 2,12. - Si por la experiencia resulta que un líquido da para K valores menores, significa que el peso molecular debe ser mayor ó lo que es lo mismo que el líquido se halla polimerizado.

Contra este método se han dirigido ultimamente numerosas objeciones; en efecto con él se determina solo la condensación de la capa superficial del líquido. - En muchos casos esta tiene probablemente la misma complejidad que el resto, en otros no. - Como la capa superficial está sometida á una presión esta determina la mayor polimerización ó simplicidad de la misma con respecto al resto (1).

Existen por otra parte dificultades experimentales: líquidos que se alteran al aire ó que lo disuelven. - Esto vendría quizás á explicar los resultados muy anormales obtenidos

(1) - Guye Journal de Chimie e Physique t. IX pág. 505 (1911)

por Walden ⁽¹⁾ quien encontró, para sustancias como la tristearina y tripalmitina, que el valor de K es notablemente superior á 2,12 : igual á 5 ó 6; se deduciría que estas están descompuestas, lo que no se puede admitir porque solidificándose se obtienen inalteradas y el peso molecular es en esas condiciones normal.

El mismo autor es de parecer que el valor de K; 2,12 sea de considerar como aproximado para los líquidos normales, y para numerosas materias, no muy complicadas, y que no interviene á temperatura muy alta es practicamente constante. - La introducción de anillos aromáticos y cadenas largas (radicales de ácidos palmíticos y esteárico) produce un ascenso de la complejidad molecular, del punto de ebullición y temperatura crítica, y paralelamente con esto del coeficiente de temperatura K. - Las modificaciones de este método están sujetas á las mismas objeciones.

Existen otros métodos en los cuales se determinaron valores, que dependen más ó menos directamente del estado de la superficie libre del líquido. - Los resultados así obtenidos serán más ó menos exactos.

Longinescu estableció la siguiente relación empírica.

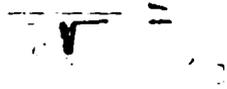
$$\frac{T}{T'} = \frac{\sqrt{n} D}{\sqrt{n'} D'}$$

en la que T y T' son las temperaturas absolutas de ebullición

(1) - Z ph CH t 75 pág. 555 (1911)

André Malraux, 1927

1927



1927

— Σ +

de todos los métodos, solo el de Guye da resultados exactos. - Esta se basa en la igualdad:

$$\frac{M}{x} \cdot \frac{p_c}{T_c} = K, \quad \text{siendo } T_c \text{ la temperatura crítica, } p_c \text{ la presión crítica } R \text{ la refracción específica } M \text{ el peso molecular y } x \text{ el factor de asociación; } K \text{ para líquidos normales es aproximadamente igual a } 1.65. - \text{Guye ha hecho experiencias que han probado que para mezclas de líquidos el valor } \frac{T_c}{p_c} \text{ calculado experimentalmente es el mismo que el calculado por la regla de las mezclas. - La aplicación del método está limitada a la temperatura crítica lo cual disminuye mucho su valor.}$$

Muchos otros críticos se han enunciado para establecer la existencia de la polimerización. (1)

PESO MOLECULAR DE LOS GASES - La determinación del peso molecular de los gases se basa en la ley de Avogadro; de esta se deduce fácilmente que los pesos moleculares de dos gases están entre sí como sus densidades. - Tomando como peso molecular del hidrógeno dos, y las densidades con respecto al aire, se llega a la fórmula conocida $PM = 28,98 D$ donde Pm es el peso molecular buscado y D la densidad del gas.

La mayoría de los métodos usados consiste en medida del volumen ocupado por un peso dado de materia, ó en la pesada de un volumen determinado de gas; más raramente se determi-

(1) - Véase Guareschi Enciclopedia di chimica t 1° pág. 299
Nernst Traité de Chimie Générale t 1° pág. 309, etc.

//na la densidad por la medida de los tiempos de escurrimiento á través de pequeños orificios.

Partiendo de la sustancia al estado gaseoso se puede emplear el método Regnault, que permite determinar la densidad y por consiguiente el peso molecular, ó bien el método Bunsen en el cual se determinan los tiempos t y t' que tardan los mismos volúmenes de dos gases, de densidad d y d' , para pasar á través de un pequeño orificio practicado en una lámina de

Se aplica la igualdad:

$$\frac{d}{d'} = \frac{t^2}{t'^2} \quad ; \quad \text{para determinar,}$$

basta conocer d' y la relación $\frac{t}{t'}$

Este método ha sido empleado para la determinación de la densidad del ozono. - Soret hizo difundir en oxígeno puro cloro, anhídrido carbónico y oxígeno con un porcentaje de ozono conocido llegando á la conclusión de que la densidad del ozono era algo mayor que la del anhídrido carbónico y mucho menor que la del cloro. - El mismo método ha sido empleado por Ladenburg.

La determinación del peso molecular del ozono ofrece interés por las dificultades experimentales que se han encontrado. - No se puede operar sinó con mezclas más ó menos ricas en ozono. - En los casos más favorables contienen cerca 85% de ozono y deben ser obtenidas por evaporación del ozono líqui

//do (Ladenburg)⁽¹⁾ . Es necesario hacer absorber el ozono por una materia que lo descomponga (esencia de trementina), y determinar el aumento de volumen producido por la acción del calor; este corresponde á la cantidad de oxígeno que absorbe una solución de ioduro de potasio. - En esta absorción no se produce variación de volumen; este fenómeno haría pensar en una densidad del ozono muy grande, pero teniendo en cuenta los hechos precedentes Soret llegó á la conclusión que el ozono es una vez ~~más~~ más denso que el oxígeno y que su densidad con respecto al hidrógeno (peso molecular) es de 24 ⁽²⁾. - Corrientemente se trata de determinar la densidad de los vapores de una materia líquida ó sólida. - Los métodos más empleados son: método de Dumas de Gay Lussac modificado por Hofmann y sobre todo el método de V. Meyer ⁽³⁾.

Este último, hoy universalmente adoptado, permite la medida rápida y suficientemente exacta de la densidad de vapor entre límites de temperatura muy extensos. - Ha sido aplicado á la determinación de la densidad de aquellos vapores cuyos pesos moleculares cambian con la temperatura.

El aparato para medidas á temperaturas relativamente bajas es de vidrio pero á la temperatura á la cual este se ablanda es imposible hacer uso de él; se le reemplaza por uno

(1) - Moissan. Traité de Chimie Minérale t 1º pág. 226

(2) - Mendéléeff Principes de Chimie t 1º pág. 342

(3) - Para el detalle de estos métodos consúltese: Guareschi

Enciclopedia de Nerust Obra citada pág.

Chimica t 1º pág.

Van't Hoff. Id.

de porcelana barnizado interior y exteriormente, ó de platino; en este caso debido á la permeabilidad que á temperaturas elevadas presenta para los gases este metal, es necesario revestirlo con un recipiente de porcelana. - Nernst ha conseguido verificar determinaciones á temperaturas de cerca 2000° empleando un pequeño recipiente de iridio que se calienta eléctricamente; se operan en este caso con fracciones de milígramo de sustancia, que se pesa en la microbalanza del mismo autor; el volumen de aire desalojado se determina por la variación de la posición de un índice de mercurio colocado en un tubo capilar graduado que comunica con el recipiente de iridio. Para evitar alteraciones de la composición química de la materia ensayada se llena el aparato con anhídrido carbónico ó nitrógeno.

La determinación de la temperatura, que en estos casos tiene su importancia, se verifica en este método por la luz emitida por el fondo del aparato comparada con otra de intensidad conocida.

El método de V. Meyer permite también operar á presión reducida para lo cual se introducen algunas modificaciones, efectuando el vacío, ó introduciendo en el aparato hidrógeno, etc.

Los resultados obtenidos operando á temperaturas y presiones variables conducen á suponer que ciertos vapores como los del iodo, bromo, azufre, selenio, fósforo, etc. se

hallan disociados. - El grado de disociación aumenta con la temperatura y las moléculas se hacen cada vez más simples hasta que intervienen en el equilibrio los átomos libres. - Más adelante se detallarán los resultados encontrados para el vapor de azufre.

PESO MOLECULARES DE LAS SUSTANCIAS DISUELTAS - La determinación del peso molecular de las materias en solución se basa en la extensión de la ley de Avogadro á las soluciones diluidas Van't Hoff la enunció de la siguiente manera: soluciones que á la misma temperatura ejercen la misma presión osmótica, contienen en el mismo volúmen, el mismo número de moléculas disueltas. - La presión osmótica se presenta pues como una propiedad coligativa; siendo independiente de la naturaleza de la materia disuelta; y de valor igual á la presión gaseosa correspondiente al mismo número de moléculas que se hallan disueltas.

La determinación directa de la presión osmótica ofrece muchas dificultades experimentales; por esto se la reemplaza por la medida indirecta de esta con métodos más sencillos. Estos han sido divididos por Van't Hoff en dos grupos según que la separación del disolvente y del disuelto se haga á temperatura constante ó á temperatura variable (1). Entre los primeros se tiene la disminución de tensión de vapor y disminución de la solubilidad; entre los segundos el descenso

(1) - Van't Hoff Leçons de Chimie Physique La statique chimique pág. 37

del punto de congelación y la elevación de la temperatura de ebullición.

Las relaciones existentes entre la presión osmótica y las propiedades utilizadas en estos métodos son: soluciones en un mismo disolvente que posean la misma presión osmótica, tienen la misma tensión de vapor y el mismo punto de congelación.

Dejando aparte la descripción de los aparatos usados y la práctica de los métodos se tomarán solo en cuenta los resultados obtenidos.

Los pesos moleculares determinados con cualquiera de estos métodos se refieren á la materia en solución, en el disolvente empleado, de ahí que ordinariamente no se puedan sacar conclusiones sobre el peso molecular de la misma al estado líquido ó sólido. - Sin embargo, ciertos fenómenos anormales (variación del peso molecular con el tiempo) han permitido á Giran establecer la fórmula de los ácidos fosfóricos al estado líquido y sólido, como más adelante se detallará.

Tampoco está justificado el afirmar que las diferencias de dos variedades de un elemento al estado sólido, desaparecen cuando este pasa en solución, por el hecho de que el peso molecular determinado por cualquiera de estos métodos sea el mismo, como se afirma para el caso del azufre rómico y azufre monoclinico (1). - Todas las propiedades de las materias no

(1) - Van't Hoff Loc cit pág. 132

son coligativas.

La determinación del peso molecular de los elementos ha dado origen á un gran número de trabajos; en especial el azufre.

La determinación del peso molecular del azufre tró-
nico ó de las diversas modificaciones conducen á valores no
siempre concordantes. - Este depende de que en las soluciones
diluidas el peso molecular disminuye como ha sido verificado
por Popof mediante determinaciones crioscópicas; Beckmann en
ensayos con cloruro de azufre encontró para soluciones dilui-
das el peso molecular 32 correspondiente á S. - En soluciones
más concentradas y empleando otros disolventes llega á S₈, el
cual sería el peso molecular del azufre disuelto y del vapor
de azufre á la temperatura de ebullición. - Al mismo resulta-
do conducen las experiencias de Odo con soluciones en C Cl₄
y otras: Interesante es la determinación del peso molecular
del S₈, pues en este caso hace de disolvente una de las modi-
ficaciones alotrópicas y de disuelto la otra. - El punto de
solidificación del S₈ (219825) disminuye proporcionalmente á
la cantidad de S₈ existente. - Determinando esta cantidad
por una extracción con C S₂ y conociendo el descenso del punto
de solidificación (de 688 para S₈ ó de S₈) se puede apli-
car la fórmula:

$$P M = K \frac{d}{d}$$

donde P M es el peso mo-

//lecular, m el porcentaje de S_M , d el descenso del punto de solidificación del S_A y K descenso molecular del punto de congelación, en este caso fué calculado por la fórmula de Van't Hoff: $K = \frac{0.02 T^2}{P}$

Smith y Holmes llegaron así: á la fórmula S_8

De las variedades solubles de los otros elementos se han determinado tambien los pesos moleculares; para el caso del fósforo en solución benzénica corresponde á P_2 y P_4 ; el arsénico amarillo (única forma del arsénico soluble) dió peso molecular correspondiente á AS_4 en solución sulfocarbónica.

Las medidas del descenso de tensión de vapor del mercurio por agregado de un metal, fueron efectuadas por Ramsay quien demostró que casi todos los metales son monoatómicos, en el caso del Ba K y Na se encuentran números correspondientes á la mitad del peso atómico, lo cual es completamente inexplicable; el Al Bi y Sb ofrecen moléculas biatómicas. - Determinaciones del descenso del punto de congelación verificadas con el estaño, como disolvente, dan para la mayoría de los metales peso moleculares iguales á los pesos atómicos.

Extendiendo estos resultados Erdmann dió como característica del estado metálico la monoatomicidad.

0000

2

4

1

1

1

*

0000

1

1

1

1

1

0000

1

(S_{λ}, S_{μ})

... las modificaciones
... más, y más
... para una explicación del fenómeno. Si se admiten las
ideas de Schumann ya enunciadas; no se consideraran como sólidos
más que los cristales, se comprende como la teoría de la elec-
trotropía estaría comprendida dentro de la más general del poli-
merismo.

No pudiéndose determinar el peso molecular de los
sólidos no se puede saber, si sus moléculas en dos modifi-
caciones son isómeras ó polímeras. - El peso molecular de las
mismas en solución permite hacer conclusiones respecto al
estado sólido, se puede tratar perfectamente de modificacio-
nes cuyas moléculas se relacionan rápidamente iguales unas á otras.

No es posible considerar ciertas propiedades y ha-
bitudes en solución, sin el peso molecular de un sólido.
Porque el colenio gris, el arsénico metálico con las modifi-
caciones más densas, el sulfuro metálico y algunas otras
condacteras, no puede decirse que al estado sólido sus mo-
léculas sean monatómicas como los metales (1). - Estos pre-
sentan un peso molecular igual al átomo en solución y al es-
tado de vapor, y sin excepciones. - Su peso molecular al
estado sólido es desconocido.

Si se consideraran en especial las formas del arsénico
y del colenio metálicos, habría más bien razones para
considerar formas de moléculas más complejas que las otras.

(1) - Véase Grammes Traité de Chimie Minérale articles sur
l'arsénico, etc.

variedades. - Además debe tenerse en cuenta que el peso molecular del vapor que se origina del arsénico metálico, corresponde a la fórmula As_4 según determinaciones efectuadas, y que la disociación de este vapor es un proceso endotérmico, lo cual hace aún más improbable la conclusión atribuida por Erdmann al arsénico metálico (1).

Suponiendo que el peso molecular de las dos formas fuera el mismo, queda aún por resolver si se trata de isómeros ó de modificaciones polimorfas. - En el primer caso las moléculas serían distintas, es decir los átomos estarían dispuestos de modo diferente ó bien variablemente ligados (2); en el segundo se trataría de las mismas moléculas dispuestas en distintas agrupaciones que forman las partículas cristalinas.

Teóricamente es muy fácil decidir si se trata de uno ú otro fenómeno. - En efecto, como en la fusión y disolución las agrupaciones cristalinas son destruidas, dos modificaciones polimorfas deben dar una misma solución y un mismo líquido mientras los isómeros conservan sus diferencias aún en solución y en el producto de fusión. - Como entre los isómeros las diferencias son de todo grado, se comprende que si existen ejemplos que en la práctica fácilmente confirman las previsiones teóricas, en muchos casos, debido á que estas diferencias son pequeñas pueden hacerse casi imperceptibles. - Quizás de este orden sean para las modificaciones de ciertos

(1) - Kohlschütter *Ann.* t 400 pág. 268

(2) - A la vuelta

elementos como los estudiados experimentalmente en este trabajo (azufre y selenio). - Un ejemplo lo ofrece entre los compuestos la benzofenona. - Las modificaciones de esta han sido clasificadas siempre como monotrópicas; se trataba de polimorfismo. - Schaum (1) demostró sin embargo que deben ser consideradas como benzofenonas isómeras.

Puede entonces concluirse que al polimorfismo acompaña siempre una inseguridad que solo podrá resolverse por determinaciones más exactas que las verificadas hasta hoy, mediante instrumentos y métodos de medidas más perfectos (2).

Establecido lo anterior se pasará á las teorías. - Las primeras hipótesis que se han hecho es que en las modificaciones alotrópicas el número de átomos es distinto ó se agrupan de diferentes maneras.

Las teorías cristalográficas se refieren al polimorfismo.

En el estado actual de la ciencia no es posible enunciar una teoría completa de este fenómeno faltan bases experimentales. - Mallard y Wyruboff han sido autores de teorías de

(2) - Wignad ha supuesto (Z. ph CH t 65 pág. 442) que las moléculas S₈ del azufre líquido y cristalino se pueden representar por octógonos en los que todos los átomos de azufre estuvieran ligados por número igual de valencias (1, 2 ó 3) mientras el azufre insoluble estaría formado de moléculas S₈ representadas por octógonos donde alternan por grupos de dos, las simples y triples ligaduras - Erdmann ha hecho suposiciones semejantes para otras modificaciones.

(1) - Chemiker Zeitung t 34 pág. 417 (1910)

esta naturaleza (1).

En estos últimos años se han enunciado dos teorías: "La nueva teoría de la alotropía" de A Smits y la "Teoría atómica del polimorfismo" de G. Tammann - Teoría de la alotropía de A. Smits - Extendiendo los estudios de Soch sobre el ácido benzil ortocarbónico á las modificaciones alotrópicas de una materia, Smits (2) emitió su nueva teoría de la alotropía.

Los fenómenos para el ácido benzilortocarbónico se presentan así: este compuesto forma dos variedades la modificación blanca, estable debajo de 65° y la amarilla estable sobre 65° - El punto de fusión de la primera es de 130° y el de la segunda de 141.5

El líquido lentamente enfriado se solidifica á 132° "punto de fusión único" - Al contrario manteniéndolo á temperaturas mayores á la del punto de fusión y siempre crecientes, enfriando bruscamente se encuentran puntos de solidificación menores de 132°; la temperatura llega á descender hasta 112° para luego subir nuevamente hasta alcanzar 130°. - El diagrama es el representado en la figura 10 - La línea k l indica el equilibrio interno interno del líquido á las diversas temperaturas, y las líneas punteadas el curso del mismo por el enfriamiento rápido, mientras con lento enfriamiento seguirán el curso de la línea k l ; el punto l es el punto nuclear donde se separan cristales mixtos, en los cuales se continúa el equilibrio interno reinante en el líquido, c es el eutéctico.

(1) - Para mayores detalles: Wallerant Cristallographie pág. 316
(2) - Z ph CH t 76 pág. 421 (1911).

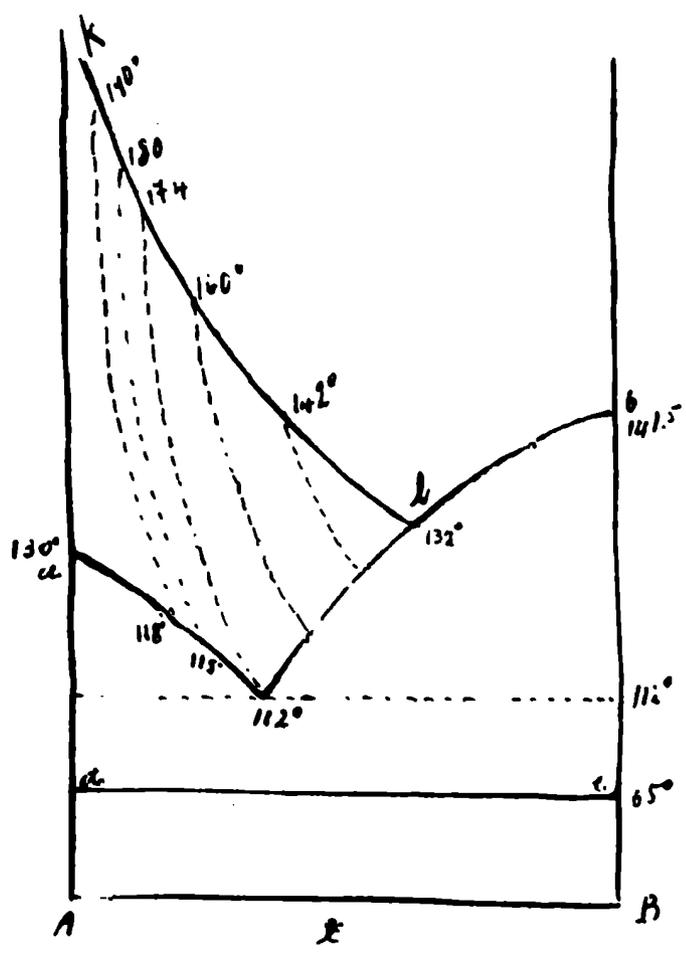


Fig. 10

considerando un sistema pseudobinario, las curvas de enfriamiento, se pueden deducir general des casos que corresponden respectivamente a eutectico, eutectico, monotropico.

En el primer caso la temperatura de separación se halla debajo del punto de eutectico estable como en la figura 11 se halla representado. - En esta las líneas b constituyen el liquido, y la línea c, e, y a d constituyen los puntos a y b indican respectivamente el punto de fusión de la B, e es el punto de fusión de la e estable.

Si enfriamos el liquido, el equilibrio interno sigue el curso

por la línea b₁; punto de separación la fase sólida se producirá entre b₂ continuando el enfriamiento, la temperatura correspondiente a b₂ disminuye hasta que se alcanza el punto eutectico; lo que se indica en la figura 10. En este punto la temperatura de fusión de la B, e es el punto de fusión de la e estable.

experimental ⁽¹⁾ el fósforo blanco que, como el violeta, debe componerse de dos clases de moléculas.

Operando con fósforo blanco que era rapidamente enfriado, despues de ser mantenido á temperaturas de 100° y más, se obtienen curvas de enfriamiento del tipo de mezclas. - Con apoyo de sus ideas puede tambien conciliar la teoría con las afirmaciones de Jolibois, ⁽²⁾ de que existen tres modificaciones del fósforo: blanco, rojo y piromorfo. - En el mercurio han hallado un elemento que se comporta como compuesto de una sola clase de moléculas, lo cual era de esperar según la teoría por no ofrecer modificación alotrópica.

Esta teoría ha sido considerada por Tammann ⁽³⁾ como una reconstrucción de la "vieja teoría", en la que se considera que las formas monotrópicas tienen su punto de transformación sobre el punto de fusión de la materia y las enantiotrópicas debajo del mismo. - Smits había reemplazado el punto de transformación, por temperatura de separación y el punto de fusión, por el punto de fusión único estable. - Muchas de sus conclusiones como tambien ciertas experiencias son criticadas por Tammann.

Este ha propuesto una "teoría atómica del polimorfismo"⁽⁴⁾, aplicable aunque no en todos los casos á las modificaciones alotrópicas de un elemento.

- (1) - Smits y de Leeuw Z ph CH t 77 pág. 367 (1912)
(2) - C R t 144 pág. 284 (1909) y t 150 pág. 382 (1910)
(3) - Z ph CH t 82 pág. 172 (1913)
(4) - Id. Id.

Las formas cristalinas de una misma materia son reunidas en grupos termodinámicos.

Si se consideran las superficies de potencial termodinámico de las distintas formas pueden ó no cortarse. - En el primer caso la intersección es una curva gansa cuya proyección sobre el plano de la p y t es la curva de transformación.

Todas aquellas formas cuyas diferencias de potencial conservan el mismo signo, entre ciertos límites de t y p , son reunidas en un grupo.

Se ha observado además, que de líquidos normales, no polimerizados, á juzgar por el valor de la constante de la fórmula de Eötvös, cristalizan formas que no poseen curvas de transformación (formas monotrópicas), las cuales por consiguiente forman un solo grupo termodinámico de cristales. - Se supone que estas formas están compuestas de una sola clase de moléculas químicas, por ser improbable según Tamann, que en el pasaje del estado líquido al sólido se produzca polimerización. - En estos casos se puede admitir, que en las distintas formas la misma molécula engendra paralelepípedos fundamentales diferentes.

De los líquidos asociados se obtienen casi siempre formas enantiotrópicas, capaces de formar por consiguiente distintos grupos de cristales - Se puede suponer que en los diferentes miembros se tienen diferentes clases de moléculas. - No es necesario sin embargo la existencia de curvas de transformación entre sus formas.

Si para pequeñas presiones, las moléculas de menor volumen actúan originando cristales, para mayores presiones están con mayor razón excluidas las de mayor volumen. - Pero si para pequeñas presiones se originan cristales con las moléculas de mayor volumen, es probable que á altas presiones se tengan moléculas de volumen menor. - Raciocinio parecido se emplea para la influencia de la temperatura.

Los grupos atomísticos de cristales son idénticos á los termodinámicos, porque las formas constituidas por diferentes clases de moléculas pueden ponerse en equilibrio, es decir formar distintos grupos.

Como consecuencia de esto, el peso molecular de los cristales está en íntima relación con el de los líquidos, pues solo forman parte de aquellos moléculas ya existentes en estos. - Se vuelve afirmar pues la probabilidad de que los sólidos no tengan un peso molecular mayor que el de los líquidos de los cuales se originan.

El autor de esta teoría discute luego los diagramas correspondientes á monotropía, enantiotropía, la influencia de la presión en la cristalización de diferentes grupos de cristales, etc.

Tammann ha tomado casi todos sus ejemplos de compuestos minerales y orgánicos solo figura en sus cuadros un elemento el azufre. - Este tiene la capacidad de formar dos grupos de cristales y posee cuatro formas inestables.

PARTE ESPECIAL

ESTADOS MICROSCOPICOS DEL AZUFRE -

Al estado sólido el azufre se presenta en numerosas modificaciones cristalinas. - Se han descripto hasta nueve formas (1) no todas sin embargo bien estudiadas. - De cinco o seis de estas modificaciones se han determinado las condiciones en que se originan y sus constantes cristalográficas; las otras se distinguen solo por sus propiedades ópticas habiendo sido obtenidas por enfriamiento brusco de azufre fundido mantenido a temperatura más o menos elevada.

Las constantes cristalográficas de las primeras y de la manera de preparación se encuentran descriptas en Groth *Chemische Krystallographie* I t. p. 23 y 26 ; Moissan t. 1.º pág 326.

En cuanto á la designación de las micmas existe una diversidad tal que se presta a confusiones.

En el tratado de Groth estas se designan por las primeras letras del alfabeto griego. - Se tiene así modificaciones cristalinas $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ y ϵ

Sin embargo como ϵ se designa en el tratado de Moissan (pág. 329) el azufre amorfo insoluble en sulfato de carbonato; la variedad obtenida por fusión es idéntica al S_{μ}

(1) - F Wallerant, *Cristallographie* pág. 245.

de Smith y Carson (1). - Además en el mismo tratado (pág.331) se designa como azufre α no una variedad cristalina sino el azufre coloidal.

Muthmann distinguía la 1^a, 2^a, 3^a y 4^a variedad cristalina.

Debido á esto Smith y Carson (2) proponen, para las variedades de azufre mejor conocidas, una nueva nomenclatura que trascribo á continuación

Simbolos propues- tos.	Designación	Estabilidad	Clasificación de Muthmann
S _I	Azufre romboico ó S_{α}	Hasta 95°,6	1 ^a modificao.
S _{II}	Azufre monoclinico ó S_{β}	de 95;6 á 119;25	2 ² modificao.
S _{III}	Azufre anacarado, monosi- métrico.	Lábil	3 ^a modificao.
S _{IV}	Monosimétrico.	Muy lábil	4 ^a modificao.
S _A	Azufre líquido fluido.		
S _{A'}	Azufre líquido viscoso		

S_I, romboico, octaédrico S_I, 1^a modificación de Muthmann - Se prepara por evaporación en frío de soluciones de azufre, por lento enfriamiento de soluciones saturadas en caliente; se origina de todas las otras modificaciones manteni-

(1) - Zph CH. T 77 pág. 662

(2) - Loc. cit pág 661

//das á temperaturas menores de 95,5 - Soluciones de ácido sulfúrico en piridina ó picolina dan esta modificación por oxidación espontánea al aire - Los datos cristalográficos referentes á esta variedad en Groth (1)

S_{II}, MONOCLINICO, PRISMÁTICO, S_{II}. 2^a MODIFICACION DE MUTHMANN - Esta se obtiene por fusión y enfriamiento, por evaporación en caliente de soluciones en trementina, tolueno etc. ó por rápido enfriamiento de soluciones saturadas en caliente.

No posee en todos los casos el mismo aspecto. - Es más oscuro cuando ha sido obtenido por fusión, hay que advertir que no se le puede obtener de esta manera libre de S_μ (insoluble en sulfuro de carbono) sino después de un tratamiento con amoníaco gaseoso. - De las soluciones rápidamente enfriadas se separa en cristales muy alargados, incoloros ó casi, como es posible verificarlo dejando enfriar una solución toluénica saturada á la temperatura de 100°.

Se suelen presentar á veces simultaneamente otras formas cristalinas. - En algunos ensayos con soluciones en tolueno evaporadas de 100° á 110°, he podido observar cristales de contornos hexagonales que se presentan los primeros y que se transforman en los prismáticos de la siguiente manera - A pesar de permanecer constante la temperatura y de aumentar la concentración por continua evaporación del disolvente, estos cristales

(1) - Loc cit, pág 26

se van disolviendo poco á poco mientras los cristales prismáticos originados en otros puntos engrosan; las partes céntricas del cristal son las primeras en disolverse de modo que al cabo de unos momentos no queda sino un esqueleto de forma hexagonal.

De esto se deduce que estos cristales son inestables á la temperatura á la cual se originan, (quizás por una brusca evaporación del tolueno ó por enfriamiento de las capas superficiales puestas en contacto con el aire que arrastra los vapores del disolvente). - En otras circunstancias operando en condiciones aparentemente análogas no es posible observar la formación de estas formas, en cambio se originan grupos de cristales aciculares dispuestos radicalmente, de color anarillo intenso.

Constantes cristalográficas de Groth (1)

AZUFRE ANACARADO, S_{III}, 3^a MODIFICACION DE MUTHMANN -

Esta forma alotrópica del azufre, aunque poco conocida, se prepara sencillamente enfriando á 98° el azufre fundido manteniendo sobre 150°; cristales aciculares brillantes (2) Obtiénese tambien por sublimación y procedimientos químicos.

Las otras formas cristalinas del azufre son menos conocidas que las anteriores.

(1) - Loc cit pág. 28.

(2) - Smith y Carsan Z ph CH t 77 pág. 663 (1911)

En lo que se refiere al azufre amorfo se han hecho un gran número de estudios - Se admitía antes, una variedad soluble y otra insoluble en sulfuro de carbono. - La primera, obtenida por descomposición de polisulfuros por ácidos, ó por acción del oxígeno sobre soluciones de ácido sulfhídrico, ha sido estudiada por Smith y Brownlee (1) los cuales la consideran formada de azufre rómbico. - Se compone en efecto de cristales de forma esferoidal y aunque húmedo sea plástico casi como la arcilla, por desecación se encuentra que es completamente cristalino y soluble en sulfuro de carbono.

En cuanto al azufre azul y verde que se consideran como modificaciones alotrópicas, no se ha obtenido puros; contienen como 5 % de cenizas.

MODIFICACIONES ALOTROPICAS LIQUIDAS - Se conocen dos formas líquidas del azufre S_{λ} y S_{μ} (2) - Estos han sido objeto de un gran número de estudios en los últimos años especialmente de parte de Smith y sus colaboradores Krutz Wigand de Leoux etc.

(1) - Zph CH t 51 pág. 209 (1907)

(2) - G. Capelle estudiando la variación de la tensión superficial del azufre líquido con la temperatura, cree que se podría separar el S_{λ} en dos variedades S_{λ_1} y S_{λ_2} ; la tensión superficial del primero aumenta débilmente por la temperatura, y sería estable desde el punto de fusión hasta 142°; la tensión superficial del segundo aumenta fuertemente, sus límites de estabilidad serían 142 y 160 - Quizás esta última con una mezcla de S_{λ_1} y S_{λ_2}

El azufre fundido contiene las dos variedades S_1 y S_2 .

El S_1 es amarillo fluido, estable entre el punto de fusión y 160° entre cuyos límites predomina; su solubilidad en ciertas materias, como trifenilmetano, es creciente con la temperatura.

El S_2 es pardo viscoso, predomina sobre 160° su solubilidad decrece con la temperatura.

El crecimiento de la viscosidad del azufre fundido que se verifica á partir de $159;5$ y la absorción de calor que se manifiesta á $162;5$ es debido á la formación de esta última variedad.

El S_1 puede transformarse en S_2 é inversamente, se tienen pues dos isómeros dinámicos lo que constituye un caso de alotropía dinámica.

Una verdadera temperatura de transformación no existe sin embargo; la separación del azufre fundido en dos capas no se verifica sino en el rápido enfriamiento.

Cuando este es lento ó se agregan hilos ó tela de platino que aumentan la conductividad calorífica, no se verifica separación como ha sido demostrado por Leeuw (1) - Ambas modificaciones son pues totalmente miscibles; solo en casos de falsos equilibrios lo son parcialmente.

La transformación recíproca es retardada por la presencia de catalizadores que existen naturalmente en el azufre

(1) - Z ph CH t 83 pág. 245 (1913).

(SO₂) ó, agregados a aire, SO₂ los cuales pueden ser extraídos sea calentando el azufre fundido en el vacío, lavándolo antes de fundirlo ó haciendo pasar una corriente de amoniaco, anhídrido carbónico ó ácido sulfhídrico en el azufre fundido. - El iodo al contrario favorece la formación de S_μ

Por solidificación, el S_λ da azufre rómhico, monodímico ó anacarado según la temperatura, mientras el S_μ da la variedad insoluble. - Sin embargo una pequeña cantidad de este último, menos de uno por mil, parece pasar al estado coloidal, cuando se trata con sulfuro de carbono ó tetracloruro de carbono, mientras debido quizás á la transformación en S_λ una porción (algunos centésimos) se disuelve realmente. (1)

El azufre solidificado debe ser considerado como un sistema heterogeneo. - En efecto el exámen microfotográfico de Wigand (2), de capas muy delgadas de azufre solidificado despues de tratamiento con Sulfuro de carbono, muestran una estructura en forma de red formada por azufre insoluble.

El azufre elástico que se obtiene apagando azufre ardiendo en el agua contiene como 50 % de S_μ

Además Aten (3) admite que en azufre fundido existe otra modificación que denomina S_π - El azufre en fusión y rápidamente enfriado lo contiene en cantidades variables según la temperatura á que halla sido mantenido (á 120° se obtiene 3.5 %, de 160 á 200° de 6 á 6.7 %, luego decrece) El producto

(1) - Wignad Z PH CH t 75 pág. 235 (1911)

(2) - Z ph CH t 72 pág 752 (1910)

(3) - Z ph CH t 81 pág. 257 (1912). t 83 pág 442 (1913) t 86

pág. 1 (1913).

solidificado, tratado con sulfuro de carbono deja como residuo el S_8 disolviendo el S_8 y S_{16} . - De esta solución puede separarse por enfriamiento á -80° el S_8 quedando en solución el S_{16} . - Smith y Holmes lo han considerado como una clase de S_{16} .

Al estado de vapor el azufre tiene una densidad que conduce á pesos moleculares muy variables. - Cerca de su punto de ebullición el vapor se compone de moléculas S_8 ; á temperaturas mayores se tienen pesos moleculares comprendidos entre S_8 y S_2 ; (á 800° S_2 mientras que estas á 2000° se desdoblán en átomos). - La cuestión de saber si el equilibrio entre el punto de ebullición y 800° se establece solo entre moléculas S_8 y S_2 ó existen estados intermediarios entre ambos (S_4 y S_6) ha dado origen á varios trabajos. - Determinaciones de densidad á temperaturas y presiones distintas no permiten resolver la cuestión. - Para decidir se ha aplicado la ley de las masas, lo que ha conducido á admitir moléculas S_2 , S_4 , S_6 y S_8 y la medida de la conductividad calorífica que lleva á admitir la coexistencia de tres clases de moléculas S_2 , S_6 y S_8 .

- RELACIONES ENTRE LAS MODIFICACIONES DEL AZUFRE -

El azufre rómbico y el monoclinico constituyen dos modificaciones enantiotrópicas.

El punto de transformación fué fijado por Reicher

serviéndose del dilatómetro en 95°. - Las determinaciones de Deew le han dado la temperatura de 95:45. - La explicación de esta pequeña diferencia es que Reicher trabajaba con el dilatómetro fundido superiormente por lo cual la presión interna subía á cuatro atmósferas. - Este punto de transformación crece de 0°05 por aumento de la presión de una atmósfera.

Influencia mucho más considerable posee el S_{μ} . En efecto ensayos dilatométricos de de Læuw (1) le han dado los siguientes resultados.

La presencia de S_{μ} disminuye la temperatura de transformación. - Según el contenido del mismo se han observado puntos de transformación variables llegando á obtener para azufres ricos en S_{μ} temperaturas menores de 71°. - Como el S_{μ} disminuye paulatinamente con el tiempo el punto de transformación aumenta correspondientemente.

La velocidad de transformación del azufre prismático en octaédrico varía con la temperatura - Muy pequeña en el punto de transformación va creciendo, presenta un máximo á 51° (Gernez (2)) para disminuir luego nuevamente.

Como el azufre rómbico es la modificación estable á la temperatura y presión ordinaria se deduce que todas las demás modificaciones deberán transformarse en esa, lo que hacen más ó menos rápidamente.

La temperatura de fusión de las variedades es disminuida proporcionalmente á la cantidad de S_{μ} existente.

(1) - Z. ph. Chem. t. 83 pág. 245 (1913)

(2) - Citado en Duhem Traité élémentaire de Mécanique Chimique t. II p. 72.

Unyt encontró en efecto que el punto de fusión del azufre rómbico dependía de la temperatura a la cual había sido enfriado.

El azufre rómbico mantenido a 90° d. en punto de fusión de 119,9 mientras que funde a 114° el azufre conservado a 65°. - Esto se atribuye a la formación de S_{μ} . Los resultados de las experiencias de Aten están sin embargo en contradicción con lo anterior pues manteniendo durante 15 días azufre recristalizado a la temperatura de 100° no halló S_{μ} .

Por mi parte debo decir que el azufre rómbico que sé de algunas determinaciones y que se había conservado algunos meses en frasco cerrado a la temperatura ambiente no se disolvió totalmente en sulfuro de carbono, la solución era turbia.

Smith y Carson (1) determinaron las curvas de solidificación del S en rómbico, monoclinico é anacrado en presencia de cantidades variables de S_{μ} llegando por extrapolación de las curvas al punto de solidificación ideal ($S_{\mu} = 0$). En las temperaturas corresponden al azufre rómbico 118,98; azufre monoclinico 119,25 y azufre anacrado 106,6

(1) Loc cit

- ESTADOS ALOTROPICOS DEL SELENIO -

El selenio puede presentarse como el azufre en diversas modificaciones alotrópicas - Respecto al número exacto de estas nada se puede decir por no hallarse alguna de ellas suficientemente caracterizadas debido á su estudio incompleto - Formas cristalinas existen tres (1); dos rojas que en ciertas condiciones se originan simultáneamente pertenecen al sistema monoclinico, la forma gris, metálica es hexagonal.

Los primeros se originan por evaporación de soluciones sulfocarbónicas de selenio ó por contacto de las variedades amorfas con sus disolventes.

La densidad es de 4.455 á 20°. (2)

A pesar de que su solubilidad es menor que el de las otras modificaciones amorfas no es muy estable porque calentado se oscurece y por enfriamiento no toma su color primitivo

La modificación gris, metálica se origina por acción del calor sobre las otras. - Es insoluble ó casi en sulfuro de carbono, soluble en cloruro de selenio, en cloruro de azufre y en pequeña cantidad á la temperatura de ebullición en ciertos líquidos orgánicos. - Punto de fusión 219° (Coste) Densidad 4,80; Marc la considera formada de dos variedades.

La modificación amorfa comprende las variedades vítreas y precipitada. - La primera obtenida del Selenio fundido

(1) - Groth Obra citada t 1º pág. 32

(2) - Coste C R t 149 pág. 674

Es, en masas compactas, casi negra, en polvo muy fino rojiza

D 4.302 (1)

Esta variedad no difiere de la precipitada sino en su estado de agregación. - Ambas no presentan punto de fusión neto; calentadas á 50° la primera se ablanda mientras el selenio precipitado se aglomera dando una masa que por fuerte compresión es parda y análoga á la primera variedad. - Calentada rápidamente, para evitar su transformación en selenio metálico, es líquida á 220°

- RELACIONES ENTRE LAS DIVERSAS MODIFICACIONES -

Bajo la acción del calor tanto el selenio amorfo como el cristalizado rojo se transforman en gris; la transformación es acompañada de un desprendimiento de calor tal que, para cantidades de selenio no muy pequeñas se observa la fusión de la masa.

Ambas transformaciones han sido estudiadas por Coste con el dilatómetro. (2)

Los resultados son los siguientes: que el selenio cristalizado rojo mantenido entre las temperaturas de 105° 107°5 se transforma en la modificación metálica; el selenio vítreo pasa á gris á partir de 98° ; á 100° la transformación era completa al cabo de una hora. - Trazas de seleniuro de plata disminuyen de 10° la transformación, al contrario el ar

(1) - Coste loc cit.

(2) - Loc cit.

//sénico la retarda.

En cuanto á las dos variedades de selenio gris sospechadas ya por algunos observadores, negadas por otros, resultan existir de los trabajos de Marc⁽¹⁾ - Calentando el selenio gris se nota ya á 172° un aumento de temperatura proveniente de la transformación de la primera variedad A (muy poco conductora en frío, como 20 veces más á 170°) en la variedad B' (diez veces más conductora que la variedad A á la misma temperatura de 170°) . El pasaje de A en B se efectúa lentamente y procede como una transformación monotrópica. - Además no existe variación de volumen lo cual explica los resultados negativos de los ensayos dilatométricos de Saunders sobre este mismo asunto.

(1) - Ber t 39 pág. 697 (1906)

.. PARTE EXPERIMENTAL ..

.. MATERIAL EXPERIMENTAL ..

En los ensayos verificados se usaron soluciones de azufre y de selenio.

El primero obtuvo por recristalización en sulfuro de carbono del azufre rómbico del comercio, en el producto puro cristalizado se investigó la presencia del selenio é hierro con resultado negativo.

El azufre monoclinico se le obtuvo sea por fusión, previo tratamiento del azufre rómbico pulverizado con una corriente de gaz amoniaco; ó por cristalización á la temperatura de 100° á 110° del azufre disuelto en tolueno - La solución estaba colocada en un pequeño matraz provisto de 2 tubos, una corriente de aire arrastraba los vapores del disolvente.

El selenio fué preparado por reducción de una solución de ácido selenioso por una corriente de anhídrido sulfuroso - El ácido selenioso empleado se preparó oxidando el se-

Selenio por agua regia y sublimando el anhídrido selenioso producido. - Disolviendo en agua y haciendo pasar en esta solución que se mantenía fría, una corriente de anhídrido sulfuroso precipita el selenio. - El producto obtenido lavado y secado en frío constituía una de las modificaciones.

La modificación metálica se obtuvo por ebullición el líquido que contenía el precipitado amorfo; este se transforma en la forma gris. - El producto fué igualmente lavado y secado á 100°.

En los ensayos con azufre se emplearon soluciones en tolueno y en sulfuro de carbono (1).

Las soluciones toluénicas de azufre rómbico fueron preparadas saturando el tolueno á 15° y 40° respectivamente. A fin de determinar exactamente el contenido en azufre, se transformó este en ácido sulfúrico que se pesó al estado de sulfato de bario.

La oxidación del azufre se efectuó en la bomba de Mahler - Kroecker con oxígeno á 25 atmósferas; para mayor seguridad se colocó en el obus unos centímetros cúbicos de agua.

(1) - Se intentó usar como disolvente el trebenteno. Sin embargo como esta es una materia que al aire se altera resinificándose, se hicieron unos ensayos para verificar en que grado se alteraban las propiedades; se determinó el tiempo de escurrimiento en un viscosímetro, á la temperatura de 20° resultando directamente 158"4; luego se calentó á 100° durante tres horas y se volvió hacer la misma determinación á 20°, se obtuvo 159"4; despues de permanecer un día á la temperatura ordinaria dió 163".

Sin embargo Glaser y Reiger han determinado la viscosidad de la esencia de trementina (ver Landolt Bornstein Tabellen pág. 75 - 4a edición).

En estas condiciones el azufre es integramente transformado en ácido sulfúrico como se verificó, haciendo burbujear el oxígeno restante en un tubo de absorción que contenía una solución de carbonato de sodio; despues de acidular no decoloraba la solución de iodo y añadiendo cloruro de bario no había precipitado. - La solución del obús tampoco tenía propiedades reductoras.

Para transformar el ácido sulfúrico en sulfato de bario, es necesario separar el hierro que proviene de la disolución del hilo metélico en el ácido sulfúrico; se llevó a la oxidación la sal ferrosa á férrica y se precipitó con amoníaco. - El filtrado acidulado se precipitó con cloruro de bario.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Solución N° 1 (saturada á 15°)

en 1	Ba SO ₄ %	8.22	y	8.19	azufre
correspondiente		1.128 y 1.124			término medio
		1.126 %			

Solución N° 2 (saturada á 40°)

	Ba SO ₄ %	14.50		14.42	
azufre correspondiente		1.983		1.982	
	Media S	1.985			

Las soluciones de azufre monoclinico del mismo tenor que las anteriores, se prepararon por disolución de la correspondiente cantidad pesada de azufre en el tolueno.

El disolvente empleado se obtuvo por destilación del producto puro Grüber, recogiendo la porción que pasaba á la temperatura de 109.7

Las soluciones sulfocarbónicas se obtuvieron disolviendo una cantidad pesada de azufre rómbico ó monoclinico en sulfuro de carbono, llevando luego á volúmen determinado.

El sulfuro de carbono empleado era el "químicamente puro" de Merck redestilado.

Soluciones de selenio - El selenio gris es casi insoluble en CS_2 y lo es en pequeñas cantidades, á la temperatura de ebullición, en líquidos como anilina, quinoleina, nitrobenzina, etc.

El selenio amorfo en contacto con los disolventes se transforma en selenio rojo cristalizado.

Todas las modificaciones son sin embargo solubles en cloruro de selenio.

La preparación del $Se_2 Cl_2$ la efectué haciendo pasar una lenta corriente de cloro sobre selenio vítreo contenido en una retorta unida á un matraz. - En presencia de exceso de cloro, el protocloruro líquido producido se transforma en tetracloruro, $Se Cl_4$, blanco amarillento sólido.

Para separar el $Se_2 Cl_2$ del exceso de selenio que retiene disuelto se destila. - Se obtuvo así una cierta cantidad del producto. - Este no tiene un punto de ebullición fijo quizás por disociación en cloro y selenio (Ramsay (1)); por

(1) - Moissan Traité de Chimie Minérale t 1° pág. 471

esto no se obtiene íntegramente la cantidad empleada cuando se destila. - Por falta de este disolvente no se hizo sino la determinación, de la densidad de una sola solución.

El cloruro del azufre disuelve el selenio; Beckmann determinó el peso molecular del selenio usando este disolvente. - Sin embargo Rathke ⁽¹⁾ afirma que si se satura en caliente una cantidad de cloruro de azufre con selenio se obtiene por enfriamiento no depósito de selenio sino separación de azufre por lo cual concluye que entre ambos cuerpos existe asociación química (formación de cloruro de selenio)

En mis experiencias he empleado soluciones de selenio en cloruro de azufre puro, obtenido redestilando el producto comercial y recogiendo la porción que pasaba á 137°.

La disolución se efectuó en frío. - La velocidad de la misma depende del estado en que se tome el selenio. - La modificación amorfa precipitada debido quizás á su mayor superficie, se disuelve mucho más rápidamente que la forma metálica aun bien pulverizada. - Ambas dan una solución de color rojo pardo. - Con la modificación gris se observa al principio que el cloruro de azufre toma una coloración verde oscura pero esto es debido á que el selenio está en suspensión en el líquido. - Filtrando pasa el cloruro de azufre con su coloración amarilla rojiza.

MEDIDAS DILATOMETRICAS - La determinación de la densidad á

(1) Ann. t. 152 pág. 181 (1869)

distintas temperaturas y la dilatación del líquido se verificaron mediante el dilatómetro.

Se hicieron construir varios dilatómetros haciendo soplar una ampolla en la extremidad de una pipeta de 1 cc dividida en 100 partes. - La luz del tubo era de algo más de 1 mm. y el contenido de las ampollas y la parte del tubo hasta la división 0, en uno de cc 27.55 y en otro de cc 8.28.

Los aparatos fueron calibrados con mercurio siguiendo el método indicado en Ostwald Lubher ⁽¹⁾. El grado de sensibilidad, es decir el número de divisiones de la escala contenidos en el recipiente hasta la división 0, á la temperatura de 0°, era en un caso de 2755,2 y en otro 828,09. - Como se ve el primero era más sensible que el segundo.

Si esto es una ventaja, en ciertos casos, como en la medida de la dilatación de líquidos con fuerte coeficiente de dilatación; en intervalos de temperatura grandes, es inconveniente pues es necesario quitar líquido cuando este llega á la extremidad superior de la escala.

El tolueno y las soluciones toluénicas se comportan de esta manera.

Para determinar la densidad sirviéndose del dilatómetro es necesario conocer el valor de las divisiones de la escala en centímetros cúbicos á la temperatura de 0°. - Del peso del mercurio correspondiente á una división de la escala á la temperatura de 0° se dedujo para el primero cc 0.0100 y para el segundo 0.0101.

(1) - Manuel pratique des mesures physico-chimiques pág. 184

Las densidades no quedan pero de esta manera reducidas al vacío, se refieren solo al agua á 4°.

Las medidas se efectuaron colocando el dilatómetro en un termóstato con paredes de vidrio, sirviéndose como líquido de agua hasta 60° y glicerina hasta 105°. - La temperatura era indicada por dos termómetros; el primero de - 9 á 64° dividido en $\frac{1}{10}$ de grados; el segundo de - 30 á 112° dividido en $\frac{1}{5}$ de grados.

Ambos fueron comparados con un termómetro controlado por el Instituto Imperial físico-técnico.

Como el líquido del dilatómetro se halla en reposo, el equilibrio de temperatura no se establece inmediatamente, siendo necesario mantener fija la temperatura como un cuarto de hora antes de efectuar la lectura de la posición del menisco.

Las soluciones empleadas en estas determinaciones se prepararon con disolvente previamente hervido y enfriado para evitar la presencia de aire, luego se introdujeron en el dilatómetro por medio de un tubo capilar y se pesó el todo; á fin de evitar la evaporación se cerró la extremidad superior. Después de efectuar una serie de medidas entre límites de temperaturas determinadas, se volvía siempre á la temperatura primera para verificar cualquier causa de alteración.

Se hicieron también determinaciones con tolueno puro para asegurarse de que no posee irregularidad alguna en su variación de densidad y en su dilatación.

Los resultados obtenidos, se hallan expresados en las siguientes tablas, en las cuales se indica el número de divisiones ocupadas por el líquido y la densidad referida al agua á 4°. - El número de centímetros cúbicos correspondientes á cada temperatura se dedujo multiplicando el de las divisiones por un factor que ya ha sido indicado para los dilatómetros usados.

Debido á la sensibilidad del dilatómetro empleado para el tolueno y para la solución toluénica N° 1, y al intervalo de temperatura ensayada (de 20° á 105°) no se pudo experimentar siempre con la misma cantidad de líquido. - De ahí la disminución de los valores de la segunda columna en 60° y 80° a causa de la disminución del peso debido á que era necesario quitar líquido.

- T O L U E N O -

Temperatura	Volumen, en divisiones de la escala	Densidad
(a) 20°	2755.34	0.8651
30°	2782.34	0.8567
40°	2811.85	0.8477
50°	2842.94	0.8384
(b) 60°	2784.03	0.8290
70°	2816.13	0.8196
80°	2848.73	0.8102
(c) 90°	2780.63	0.8000
92°	2787.95	0.7982
94°	2793.97	0.7963
96°	2800.04	0.7945
98°	2806.61	0.7927
100°	2813.18	0.7908
105°	2830.35	0.7860

- SOLUCION TOLUENICA N° 1 -

1.126 gr de azufre rómbico por 100 cc soluc.

Temperatura	Volumen, en divisiones de la escala	Densidad	
(a')	20°	2747.00	0.8737
	30°	2781.09	0.8630
	40°	2810.10	0.8541
	50°	2841.44	0.8447
(b')	60°	2780.28	0.8352
	70°	2811.63	0.8259
	80°	2845.48	0.8160
(c')	90°	2787.08	0.8063
	92°	2793.65	0.8044
	94°	2800.22	0.8025
	96°	2807.04	0.8006
	98°	2813.61	0.7987
	100°	2820.43	0.7968
	105°	2838.35	0.7918

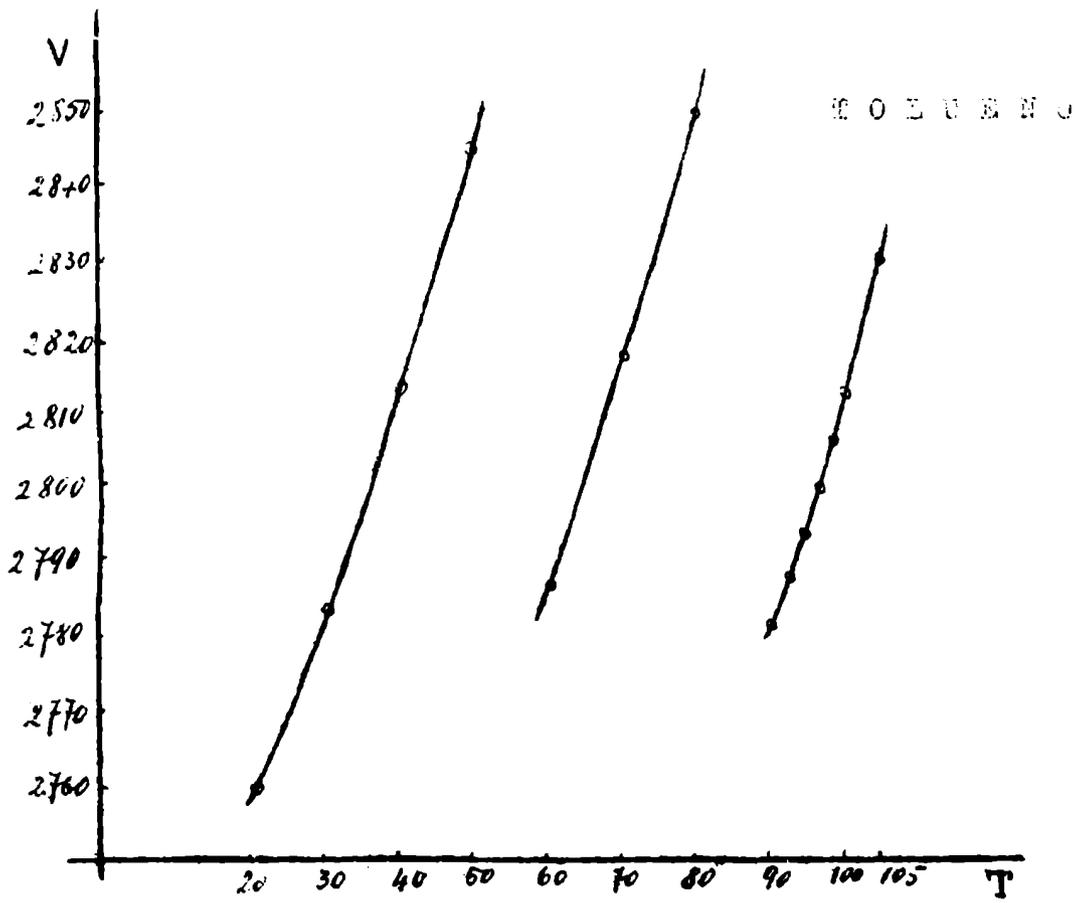


Fig. 13

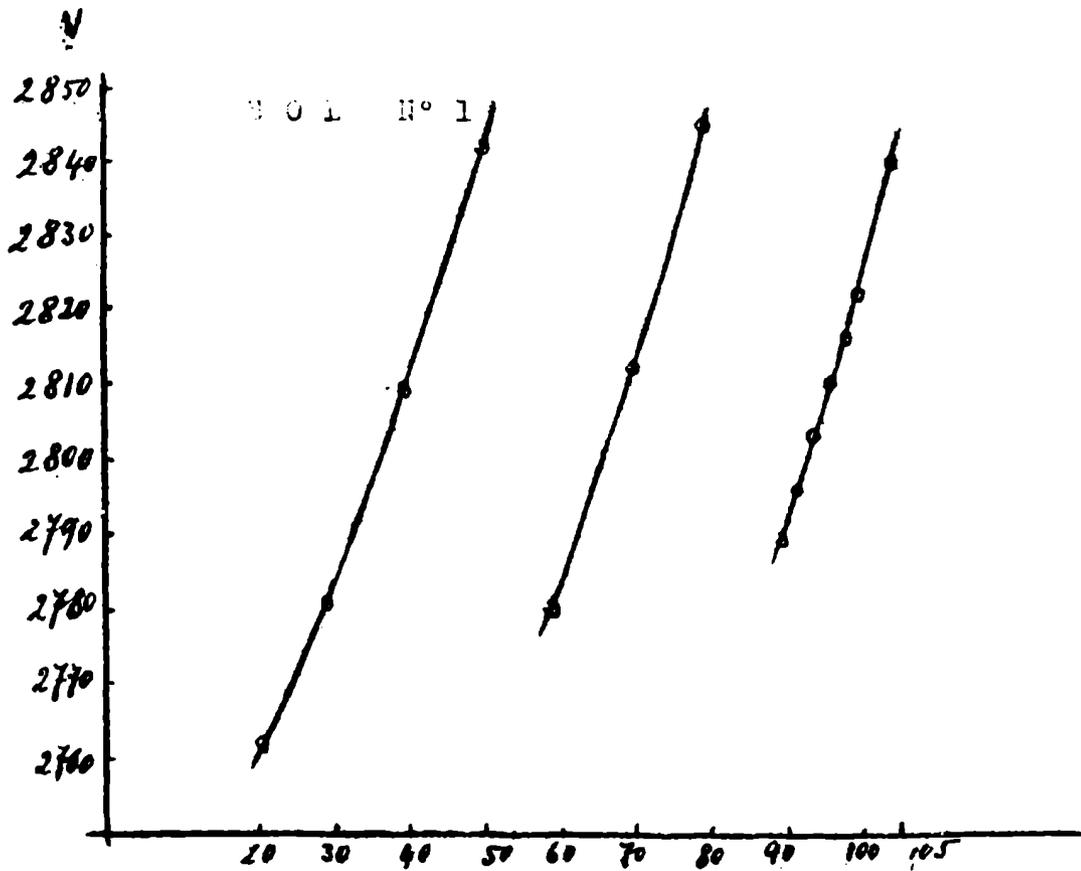


Fig. 14

SOLUCION TOLUENICA N° 2 (saturada a 40°)

1.98 % de azufre rómbico

Temperaturas	Volumen en divisiones de la escala	Densidad
40°	845.13	0.8600
50°	854.64	0.8505
60°	864.35	0.8409
70°	874.31	0.8313
80°	884.97	0.8213
90°	895.48	0.8116
92°	897.52	0.8098
94°	899.56	0.8080
96°	901.60	0.8061
98°	903.64	0.8043
100°	905.69	0.8025
105°	911.49	0.7974

Se emplearon gr. de solución 7.3409

(a)(b)(c) y (a')(b')(c') significa que llegando a las temperaturas consistentes de 20°, 60° y 90° se quitó una cierta cantidad de líquido y se pesó nuevamente el aparato. - Las cantidades de telueno y solución así determinadas eran

(a) gr 23.8383

(a') gr 24.0024

(b) gr 23.0629

(b') gr 23.2213

(c) gr 22.2481

(c') gr 22.4743

En las figuras se ha representado la dilatación de los líquidos en función de la temperatura. - En el eje de las abscisas se han llevado las temperaturas y en el eje de las ordenadas los volúmenes, expresados en divisiones de la escala del dilatómetro. Las tres porciones A B y C corresponden respectivamente á los intervalos de temperatura de 20° á 50°, de 60° á 90° y de 90° á 105°. - En el espacio de temperatura comprendido entre 90° y 100° se hicieron determinaciones de dos en dos grados á fin de establecer con toda exactitud el curso de la curva en esta región, pues á 95°45 se halla colocado como se sabe el punto de transformación del S. rómbico \rightarrow S. monoclinico. - Ninguna de las curvas muestra discontinuidad alguna; la dilatación entre 90° y 105° es también perfectamente regular. Fig. 13, 14 y 15

El examen de la variación de la densidad con la temperatura no muestra igualmente anomalía alguna como es lógico, pues volumen y densidad están en relación inversa.

Se determinó luego la densidad y dilatación de soluciones toluénicas de azufre monoclinico, con un porcentaje de azufre igual al de las soluciones N° 1 y 2. - Las medidas se hicieron entre las temperaturas de 96° y 105° - Los resultados obtenidos se hallan en las siguientes tablas:

S O L U C I O N N° 3

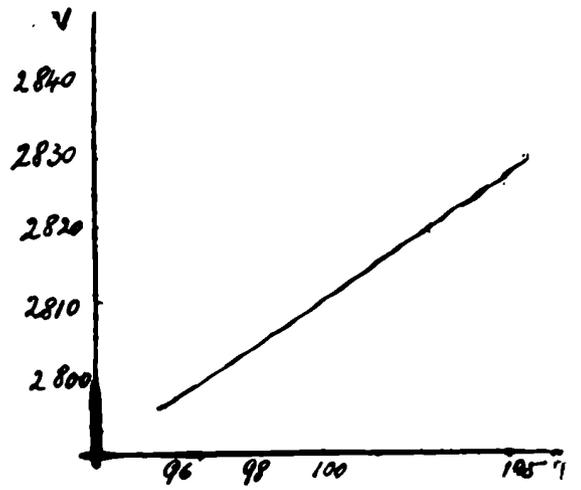
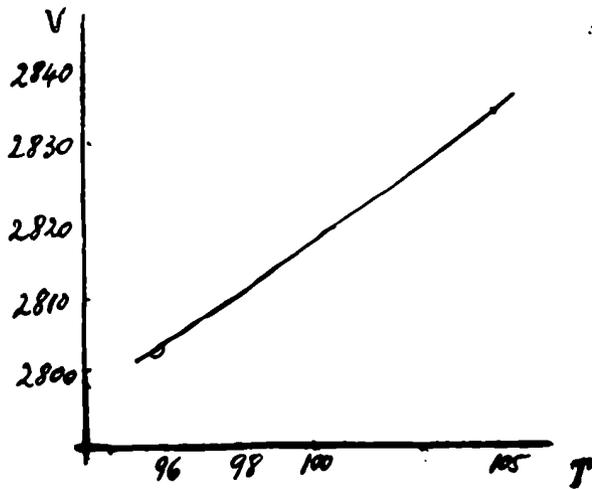
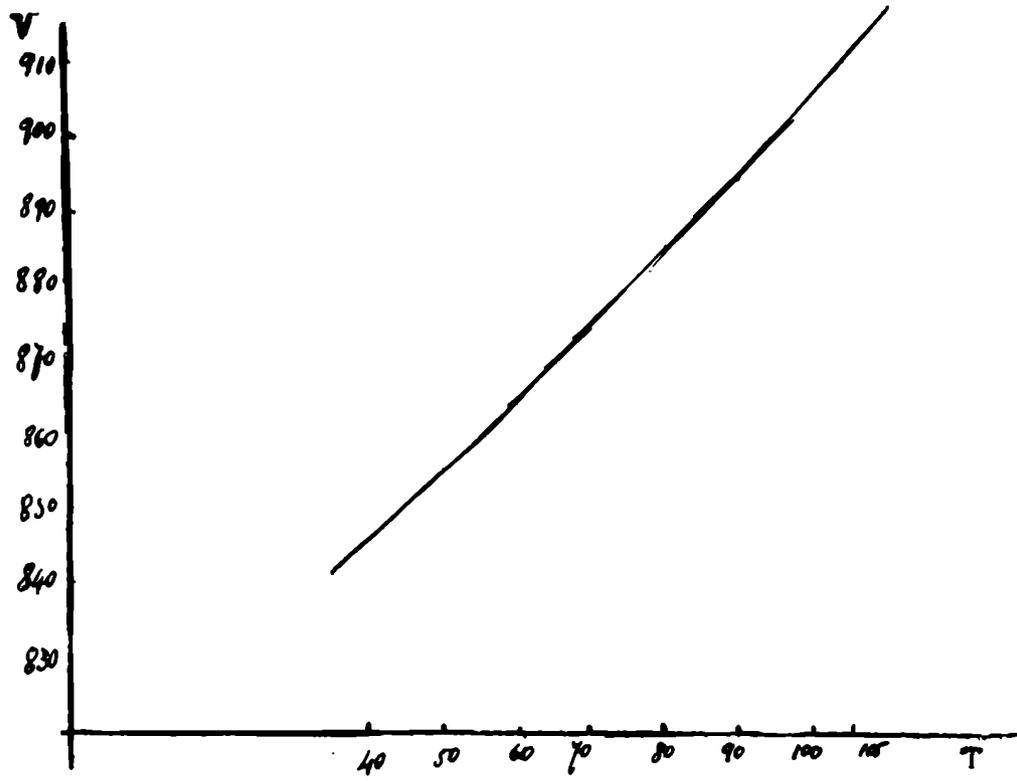
Gr. 1.1267 de S monoclinico %

Temperatura	Volumen en división de la escala	Densidades
96°	2803.54	0,8002
98°	2810.36	0.7982
100°	2817.18	0.7963
105°	2835.35	0.7912

S O L U C I O N N° 4

Gr. 1.9857 de S monoclinico %

Temperatura	Volumen en división de la escala	Densidades
96°	2797.04	0.8057
98°	2803.11	0.8040
100°	2810.18	0.8020
105°	2827.35	0.7971



La representación gráfica está dada por las figuras 16 y 17 Comparando estos resultados con los obtenidos con las soluciones de la misma concentración de azufre rómbico, se observa que los resultados difieren en la cuarta decimal y que son algo menores que los antes presentados. - Esto puede ser debido á que el azufre monoclinico que se preparó para estas experiencias, retuvo entre sus cristales una pequeña cantidad de tolueno.

Siendo las soluciones anteriores poco concentradas se prepararon soluciones de ambas modificaciones, en sulfuro de carbono en el cual el azufre es muy soluble.

Como este disolvente hierve á temperatura baja (47°) no es posible operar á las temperaturas empleadas con las soluciones toluénicas. - La densidad de las soluciones se determinaron por medio del piconómetro. - La reducción al agua á 4° el vacío se hizo siguiendo el método indicado por Kohbrausch

Solución de azufre rómbico al 20 %	densidad	1.3411	á 1
" " " monoclin. "	20 " "	1.3412	" 1

Otras determinaciones con soluciones de la misma riqueza á 1 temperatura de 20° dieron:

Solución de azufre rómbico 1.3366

Solución de azufre monoclinico 1.3357

Con soluciones al 10% se obtuvo los siguientes resultados:
(temp. 20°)

Solución de azufre rómbico	1.2985
" " " monoclinico	1.2996

(1) Lehrbuch der praktischen Physik 11 edic. pág. 74

Si en el primer ejemplo los resultados obtenidos concuerdan; en los otros existen una variación, que en un caso es a favor del azufre rómbico y en otro del azufre monoclinico y que se hacen sentir en la tercera decimal.

Con el selenio amorfo y gris se hicieron soluciones en cloruro de azufre; las determinaciones se verificaron a 15° y 20°.

Solución de selenio gris al 20 ‰, densidad 1.8048 a 20°
" " " amorfo " " " " 1.8063 " 20°

Con las soluciones al 10 ‰ los resultados obtenidos son los siguientes:

Solución de selenio gris a 1.7455 a 15°
" " " amorfo a 1.7450 a 15°

Estos resultados muestran tambien que las diferencias son tanto a favor de una como de otra modificación.

Viscosidad - Las medidas de esta constante física se verificaron con el aparato de Ostwald (1).

La ley de Poiseuille tiene como expresión $\frac{\pi p r^4 t}{8 V l}$ donde V volumen del líquido, l longitud del capilar, r radio del mismo, t tiempo de escurrimiento, p presión y coeficiente de frotamiento interno ó viscosidad. - Para un igual volumen de otro líquido en las mismas condiciones se tendría

$\frac{\pi p' r'^4 t'}{8 V l}$. - Si la presión es el peso del líquido basta reemplazar p por g h d en la cual g aceleración de la gravedad

(1) - La descripción y uso del aparato se encuentran en Ostwald y Luther Manuel pratique des mesures physico-chimiques pág. 291.

h la diferencia de nivel medio y d la densidad del líquido.

Dividiendo una por otra se tiene:

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{dt}{d't'} \quad (2)$$

La ley de Poiseuille no vale sino para pequeñas velocidades, es decir para un tiempo t de alrededor de 100 segundos; si estas se hacen mayores es preciso introducir un término de corrección. Se ha propuesto varias de estas fórmulas.

En un trabajo de Bingham y White sobre viscosidad del agua (1), se encuentra el estudio crítico de este método de determinación de la viscosidad basado en la ley de Poiseuille, y proponen un nuevo aparato en el cual las dimensiones del capilar son tales, que el tiempo de escurrimiento del agua varía entre 350" y 150", para temperaturas de 0° y cerca 100° respectivamente.

Como en los aparatos empleados el tiempo t era menor de 100 segundos se determinó previamente la viscosidad de tolueno, empleado como disolvente, a fin de comparar los resultados obtenidos con los dados por Thorpe y Roger, Heydweiller y otros y cuyos valores se encuentran reproducidos en las tablas de Landolt y Börnstein pág. 76 y 80.

Como líquido de comparación se empleó el agua - Los

(1) - Z ph CH t 80 pág. 670 (1912)

valores de la viscosidad de la misma de 20° á 90° se sacaron de la memoria de Bingham y White.

Entre 90° y 100° fueron hallados por interpolación; el valor de η á 100° es el dado por Thorpe y Rodger (1).

Las densidades del agua á diversas temperaturas se encuentran en Landolt Börnstein.

Las determinaciones se hicieron colocando el viscosímetro en un termóstato, donde simultáneamente se efectuaban las medidas de dilatación. - Después de una serie de determinaciones se volvía á la temperatura inicial para verificar cualquier causa de error.

Los cálculos han sido hechos aplicando directamente la fórmula (2), sin corrección; se verificó previamente que los errores de observación de t , que pueden ser de $\frac{1}{5}$ de segundo, importan causas de error mayores, cuando los tiempos de escurrimiento son del orden de los observados.

En los cuadros que van á continuación se hallan reunidos los coeficientes de frotamientos en C G S es decir en dmas por cm^2 .

Tolueno - Los valores hallados para la viscosidad del mismo son los siguientes:

(1) - Z ph CH t 80 pag. 625

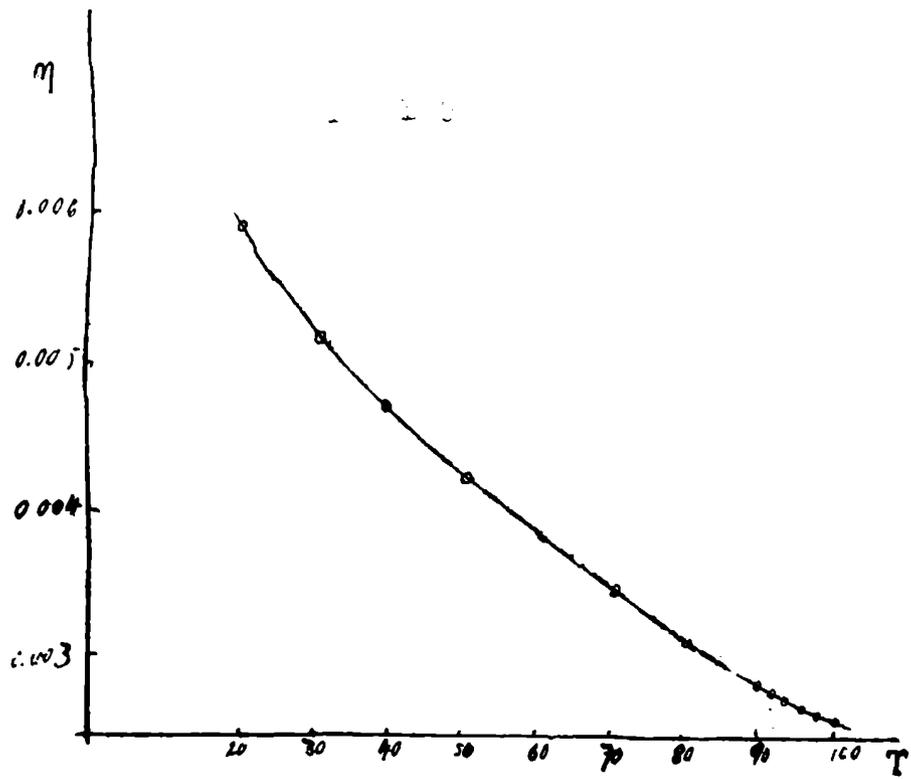


Fig 18

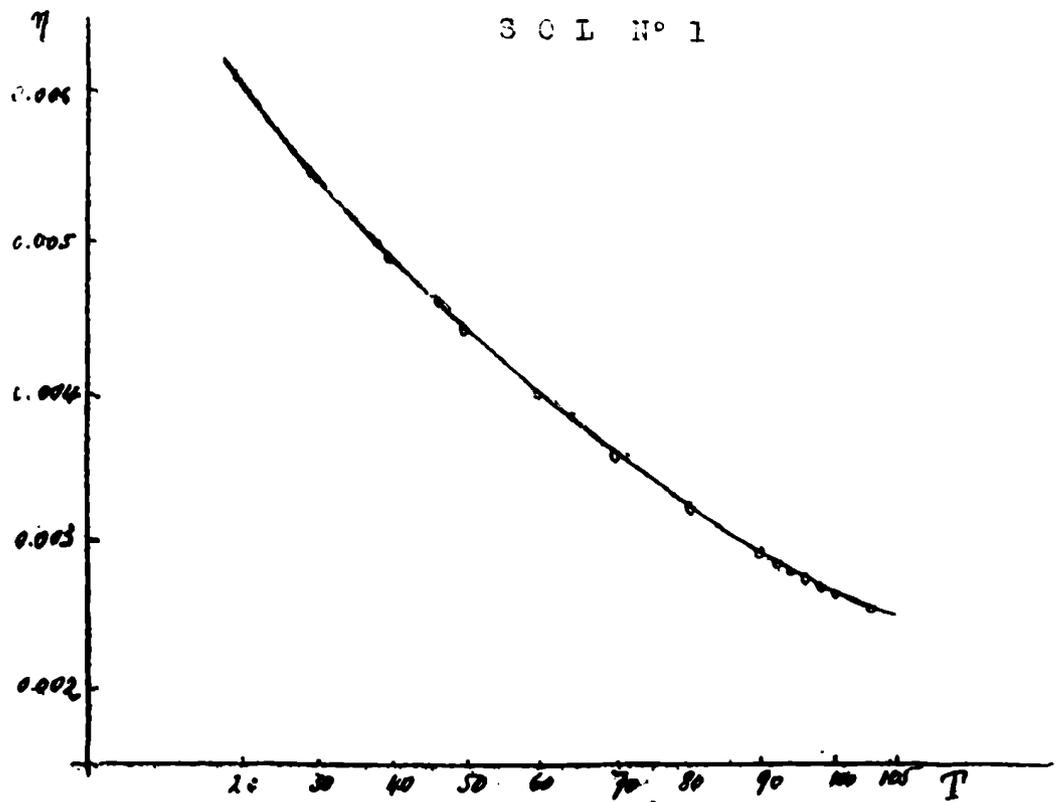


Fig. 19

Temperatura	Viscosidad en C.G.S.
20	0.005946
30	0.005262
40	0.004727
50	0.004266
60	0.003898
70	0.003523
80	0.003192
90	0.002864
92	0.002796
94	0.002758
96	0.002711
98	0.002660
100	0.002608
105	—

Los valores dados por Timmermans y reproducidos en Landolt Börnstein pág. 245 difieren algo de los anteriores; sin da todos reproduciré algunos de ellos; 20° 0.005903 mientras he obtenido 0.005946; á 60° 0.003874 en lugar de 0.003898 100° da el valor 0.002779 mientras yo obtuve 0.002608.

Los resultados obtenidos experimentalmente se ha representados en la fig. 14 ; como se ve no existe ningun

discontinuidad.

En las siguientes tablas se encuentran los valores de la viscosidad para las soluciones N° 1 y N° 2 de la misma riqueza en azufre que las empleadas para las medidas dilató-métricas.

- S O L U C I O N N ° 1 -

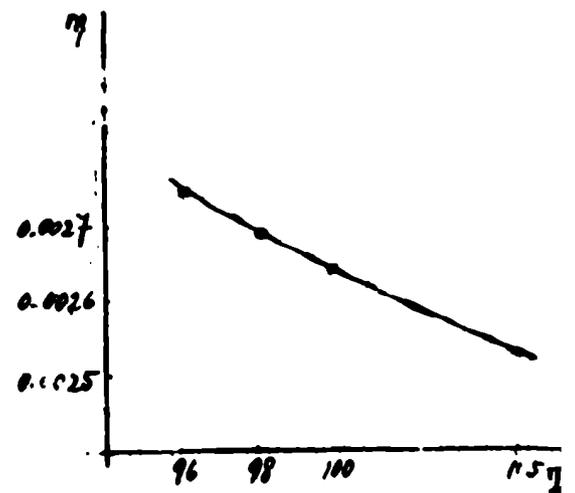
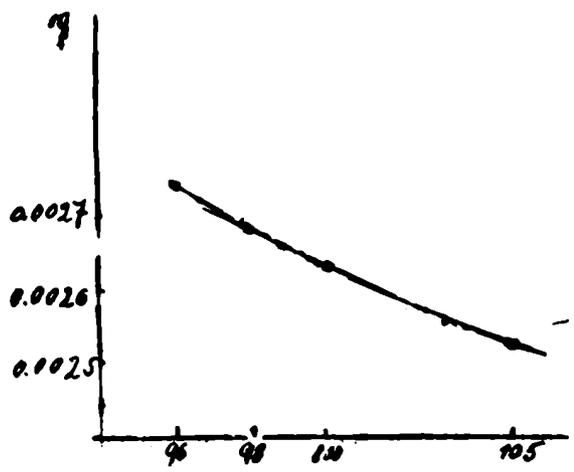
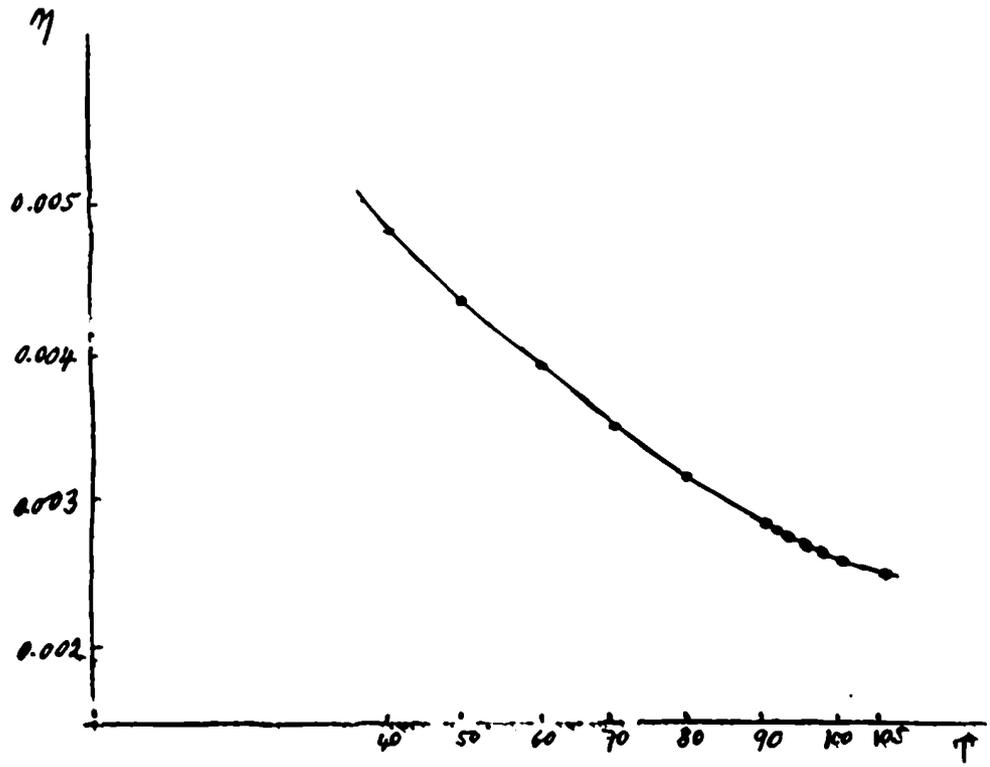
Temperatura	Viscosidad en C.G.S.
20	0.006149
30	0.005461
40	0.004920
50	0.004414
60	0.004012
70	0.003550
80	0.003223
90	0.002902
92	0.002856
94	0.002802
96	0.002762
98	0.002711
100	0.002657
105	0.002549

- SOLUCION N° 2 -

Temperature	Viscosidad en C.G.S.
40	0.004895
50	0.004386
60	0.003973
70	0.003590
80	0.003235
90	0.002921
92	0.002875
94	0.002829
96	0.002773
98	0.002715
100	0.002669
105	0.002573

Estos resultados están representados graficamente en las figuras 19, 20. - Como se observa la disminución de la viscosidad con la temperatura es regular en ambos casos.

Se determinó luego la viscosidad de soluciones de azufre monoclinico de la misma concentración que las anteriores la número 3 corresponde á la número 1 y la número 4 á la 2. - Los resultados obtenidos se hallan en las siguientes tablas:



- S O L U C I O N N° 3 -

Temperatura	Viscosidad en C.G.S.
96°	0.002730
98°	0.002677
100°	0.002625
105°	0.002516

- S O L U C I O N N° 4 -

Temperatura	Viscosidad en C.G.S.
96°	0.002749
98°	0.002697
100°	0.002643
105°	0.002534

Como se ve existe una pequeña diferencia con los valores las soluciones 1 y 2 correspondientes á las mismas temperaturas. - Quizás pueda explicarse como se dijo para las densidades. - Fig. 21 y 22

Las soluciones de azufre rómbico no muestran ni discontinuidad entre 90° y 100°.

También se determinó la viscosidad de las soluciones más concentradas, de azufre en sulfuro de carbono.

Las soluciones al 20 % dieron á 20° :

Solución de azufre rómbico	—	0.005187
Solución de azufre monoclinico		0.005168

Las soluciones al 10 % á 20° dieron:

Solución de azufre rómbico		0.004888
Solución de azufre monoclinico		0.004890

Los resultados concuerdan entre sí.

Las soluciones de selenio empleadas en la determinación de la densidad fueron también examinadas en el viscosímetro. - Los resultados obtenidos se expresan á continuación:

Solución al 20 % . temperatura 20°		
de selenio gris viscosidad		001244
de selenio amorfo viscosidad		001245

Las soluciones al 10 % examinadas á 15° dieron:

solución de selenio gris		0.01206
solución de selenio amorfo		0.01198

Los resultados como se ven dan diferencias variables

Tensión de vapor - las soluciones toluénicas no se prestan para las medidas de tensión de vapor; en efecto el azufre es poco soluble en este disolvente y aunque en caliente lo sea mucho más, las soluciones obtenidas en estas condiciones precipitan inmediatamente al enfriarse. - Se recurrió entonces á las soluciones en sulfuro de carbono.

Se empleó en las experiencias un tensímetro diferencial de Frowein ⁽¹⁾, como líquido indicador de la diferencia de tensión se usó el mercurio previamente calentado para expulsar el aire y la humedad. - Se hizo un ensayo preliminar

(1) - La descripción y empleo se encuentran en Ostwald y Luthi
Obra cit. pag 193

por el cual se comprobó que este metal es atacado muy lentamente cuando se agita con sulfuro de carbono líquido. - En un los globos del aparato se introdujo la solución de azufre rómico y en el otro solución de la misma concentración de azufre monoclinico. - El porcentaje de estas era de 20 %. - Después de efectuado el vacío se procedió á cerrar el soplete el tubo que comunicaba con la bomba.

La manipulación con un líquido tan inflamable como el sulfuro de carbono exige muchos cuidados pues inevitablemente se producen algunas pequeñas explosiones.

Se dejó el tensímetro en posición horizontal durante una hora para que la presión se igualara y luego se colocó en posición vertical. - Se observó la posición de la columna de mercurio inmediatamente y después de horas y días - No había diferencia ninguna de nivel.

Esta experiencia fué repetida con el mismo resultado usando soluciones al 16 %.

Esto demuestra que ambas soluciones ponen la misma tensión de valor á la temperatura ordinaria.

No se hicieron ensayos á la temperatura de transformación S rómico \rightleftharpoons S monoclinico porque á esta la tensión de vapor del sulfuro de carbono es grande.

- C O N C L U S I O N E S -

De las experiencias verificadas pueden deducirse las siguientes conclusiones:

1° - Soluciones de azufre rómbico y monoclinico de la misma concentración, presentan la misma densidad, dilatación, viscosidad y tensión de vapor.

2° - No se nota discontinuidad alguna en la variación de la dilatación, densidad y viscosidad cuando se pasa por la temperatura de transformación azufre rómbico a azufre monoclinico.

3° - Soluciones de selenio gris y amorfo precipitado de la misma concentración, poseen la misma densidad y viscosidad.

4° - Queda así demostrado que, en lo que se refiere a las propiedades estudiadas, y dentro de los límites de exactitud de los métodos empleados, las soluciones de las distintas modificaciones alotrópicas estudiadas son idénticas.

5° - Es necesario advertir sin embargo, que el estudio de otras propiedades y el empleo de métodos más exactos, podrían indicar diferencias que, debido a su valor, pueden haber pasado desapercibidas.

A. S. CHIODIN.

10

Handwritten marks and symbols, possibly including a signature or initials.

