

Tesis de Posgrado

Sobre la absorción de soluciones de perclorato de plomo

Busch, Rodolfo H.

1940

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:

Busch, Rodolfo H.. (1940). Sobre la absorción de soluciones de perclorato de plomo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0250_Busch.pdf

Cita tipo Chicago:

Busch, Rodolfo H.. "Sobre la absorción de soluciones de perclorato de plomo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1940.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0250_Busch.pdf

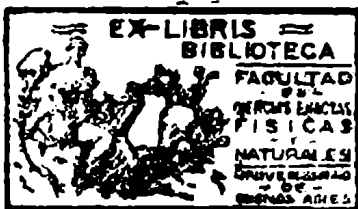
Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Sobre la absorción de soluciones de perclorato de plomo.

Rodolfo H. Busch

Tesis para optar al grado de Doctor en Química.

Tesis: 250



Director de Tesis:
Doctor Teófilo Isnardi

Instituto de Física

1940.

Agradecido al Doctor Iruarzá la
dirección de este trabajo Agradecido
igualmente a los Ingenieros E E Sa
llentí y César J C García su activa
y valiosa colaboración



Introducción

Estudiando la solubilidad de los halogenuros de plomo en soluciones acuosas diluidas de un electrolito que tenga con ellos un ión común, se observa que a medida que aumenta la concentración de éste, disminuye la del primero. Esto no sucede indefinidamente: Se alcanza un mínimo después del cual a concentraciones crecientes de las segundas corresponden considerables aumentos en las concentraciones de los halogenuros de plomo correspondientes, llegándose así a valores mucho mayores que los que se observan en agua pura. En la fig. N°1 reproducimos la curva de solubilidad del Cl_2Pb en soluciones de ClNa . (1)

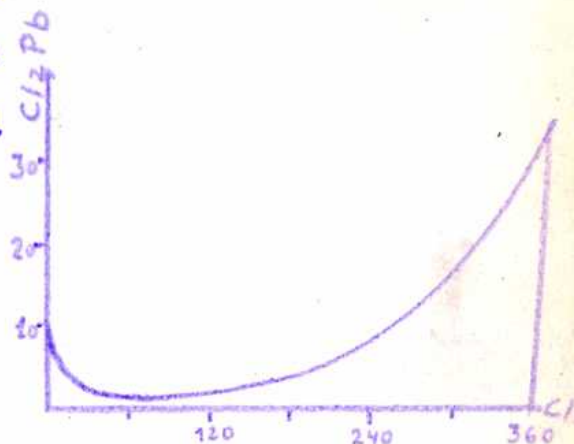


fig.1

La rama descendente de la curva suele interpretarse de acuerdo con la teoría de Nernst de la solubilidad de un electrolito en presencia de otro que tenga con él un ión común. En esta teoría no puede preverse sin embargo la existencia de un mínimo, y se presenta así el problema de interpretar el desarrollo de las curvas de solubilidad de este tipo.

Una primera hipótesis consiste en suponer una interacción química entre ambas sales, con formación de una sustancia más soluble que el halogenuro de plomo. Esta hipótesis conduce a suponer un aumento de la solubilidad y la superposición de ambos efectos lleva a la explicación cualitativa del mínimo.

La interpretación química de los hechos que acabamos de exponer, ha sido generalmente admitida y está corroborada por la existencia de ciertas sales sólidas cuya composición corresponde a la supuesta (los cloroplumbitos).

Sin embargo, los diversos investigadores que se han ocupado de esta cuestión no llegan a conclusiones concordantes y subsiste el problema de saber en cada caso cuales son los iones que existen en la solución.

Nuestro propósito es estudiar los métodos que permiten decidir si en una solución se ha formado o no una nueva especie química, y en caso afirmativo determinar su constitución y su concentración.

Los métodos experimentales.

Un primer grupo de métodos se basa en el estudio de equilibrios en sistemas heterogéneos, formados por las especies químicas propuestas. El análisis de los diagramas obtenidos permite deducir la composición de las fases en equilibrio.

Los resultados obtenidos por diversos autores que han trabajado con este método distan mucho de ser concordantes: mientras algunos afirman la existencia de numerosos complejos, otros la niegan categóricamente, como puede verse consultando los trabajos de Demassieux (2), Kendall y Sloan (3), Deacon (4), Burridge (5), y Wilkinson, Bathurst y Parton (6).

Otro interesante grupo de métodos se basa en las mediciones relacionadas con la presión osmótica de las soluciones: crioscopia, ebulloscopia, etc. Un sencillo cálculo demuestra que estas experiencias requieren el empleo de termómetros diferenciales sumamente precisos (debido a la escasa solubilidad y el elevado peso molecular de los halogenuros de plomo) que no poseemos y en cuya costosa construcción no podemos pensar.

Puede ensayarse también la medición de números de transporte

aplicada por Hittorf en el caso del I_2Cd . Las dificultades que nos hicieron desistir de su empleo fueron la escasa conductividad de las soluciones propuestas y la imposibilidad de hallar una interpretación teórica de los resultados, pues no nos fué posible aclarar la teoría de la conductividad de los electrolitos fuertes de Debye y Falkenhagen (7).

Han sido empleados también métodos espectrográficos, basados en el estudio de curvas de absorción de soluciones. En particular, Fromhertz y colaboradores (8) investigaron detenidamente las soluciones de halogenuros de plomo en presencia de halogenuros alcalinos y llegaron a conclusiones muy interesantes. Esta circunstancia, acompañada del hecho de disponer en el Instituto de un espectrógrafo adecuado, nos decidió a realizar un estudio crítico de su trabajo.

El trabajo de Fromhertz.

Sea un haz de luz, sensiblemente paralelo de flujo Φ_0 , que atraviesa un cuerpo homogéneo, que supondremos cilíndrico y de longitud d . La teoría de la absorción permite calcular el flujo Φ del haz emergente

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kd}$$

donde e es la base de los logaritmos neperianos.

El coeficiente de proporcionalidad k depende de la longitud de onda de la luz considerada y de la naturaleza del cuerpo.

Para muchas soluciones, k es proporcional a su concentración

$$k = k'c$$

pasando a logaritmos decimales, poniendo $k = 0,4343 k'$, tendremos

$$\Phi = \Phi_0 10^{-k'cd} \quad (I) \quad (\text{ley de Beer}).$$

La constante k se denomina coeficiente decimal de absorción.

Fromhertz determina primero el coeficiente k de la fórmula (I) para soluciones de perclorato de plomo de diversas concentraciones. Si no hay equilibrio de iones (caso de una sal totalmente disociada y validez de la ley de Beer), todas las curvas de k en función de la longitud de onda λ debieran superponerse

y tal es el caso de las curvas 1, 2, 3 de la figura 4. del trabajo citado, la curva 4 que corresponde a la misma sal se ha hecho con una muestra que se supone más pura. Por eso en adelante se utiliza esa sal y su curva para los cálculos. La conclusión que Fromhertz deduce de estas curvas es: el perclorato de plomo está totalmente disociado hasta concentraciones $c = 2 \text{ mol/lit.}$ y no forma iones complejos.

Además, como la absorción del ión perclorato en la región del espectro considerada es despreciable, la curva de k obtenida corresponde al ión Pb^{++} (hidratado).

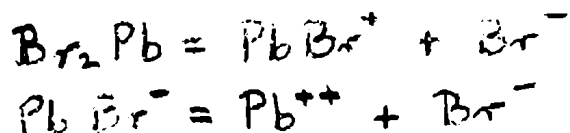
Con Br_2Pb obtiene curvas de k para diversas concentraciones C que no se superponen, son las curvas llenas de la figura 3. La consecuencia es, por comparación con el caso del perclorato y puesto que ello demuestra que tales soluciones no cumplen la ley de Beer: al variar la concentración varía el estado iónico de la sal disuelta.

Caben varias interpretaciones, y entre otras;

a) Al aumentar la concentración disminuye la disociación, la banda de absorción se debería entonces a las moléculas no disociadas (Br_2Pb), según:



b) La sal está totalmente disociada a toda concentración (dentro de las estudiadas, hasta $0,0224 \text{ mol/l}$), es decir que no hay moléculas de soluto en la solución, pero la disociación se hace en dos etapas:



La primera reacción sería siempre total, hasta agotar el Br_2Pb , la segunda llegaría a un equilibrio tanto más desplazado hacia la derecha cuanto menor fuera la concentración. La banda observada en las mayores concentraciones sería entonces debida al ión PbBr^+ .

En cualquiera de las dos hipótesis a) o b), la reacción de disociación que origina el Pb^{++} retrocederá hacia su primer miembro

bro agregando un gran exceso de perclorato de plomo, que según hemos dicho, está totalmente disociado. Pero según sea a) o b) la interpretación correcta quedarán en la solución, además de los iones ClO_4^- , los siguientes solutos:

con a) PbBr_2 y Pb^{++} (equivalente a 2ClO_4^-)

con b) PbBr^+ , Br^- y Pb^{++} (equivalente a 2ClO_4^-)

En el segundo caso las concentraciones de PbBr^+ y Br^- son iguales a la concentración C de la solución de bromuro, a la cual se refiere el coeficiente de extinción de la solución mezclada.

Sean k_1 y C_1 correspondientes al Pb^{++}
 k_2 y C_2 " al Br^-
 k' y C' " al supuesto PbBr^+

el valor de k_2 es conocido por un trabajo anterior.

Sea C la concentración del bromuro de plomo disuelto en la solución mezcla. Será para ella:

$$(1) \quad \frac{1}{d} k_0 \frac{\Phi_0}{\Phi} = k_1 C_1 + (k' + k_2) C = k_2 C$$

de la cual resulta $(C_2 = C' = C)$

$$(2) \quad k' = k - k_2 - k_1 \frac{C_1}{C}$$

que permite obtener la curva de k' conociendo las de k , k_1 y k_2 .

Se advierte que la determinación de k' depende de tres curvas de absorción, con la consiguiente acumulación de errores. Estos se hacen más peligrosos en el caso del bromuro porque las tres curvas de $\log k$ (curva 5) de $\log k_2$ (curva 8) y de $\log k_1$ (curva 4) corren en la región considerada sensiblemente paralelas. (Téngase en cuenta que los gráficos representan $\log k$ y no k). Además, los errores posibles en la curva de k_1 influyen mucho en k' porque están multiplicados por $C_1/C \approx 1280$.

Vemos entonces que este método está sujeto a ciertas objeciones muy serias de manera que antes de entrar a considerar las conclusiones que pueden obtenerse del conocimiento de la curva de k' , debe pensarse en la posibilidad de medirlo directamente.

Para ello, conviene medir la absorción de la solución mezclada contra solución pura de perclorato de plomo, este último en igual concentración en ambas, y con el mismo espesor d de la capa absorbente.

Se tendría entonces (fórmula(I))

$$\frac{1}{d} \log \frac{\Phi_0}{\Phi_1} = k_1 c_1 + (k'_1 + k_2) c ; \quad \frac{1}{d} \log \frac{\Phi_0}{\Phi_2} = k_1 c_1$$

Restando:

$$(3) \quad \frac{1}{d} \log \frac{\Phi_2}{\Phi_1} = (k'_1 + k_2) c = k_0 c ; \quad k'_1 = k_0 - k_2 \quad (3')$$

(En la (3'), C es la concentración del bromuro en la solución mezclada).

La fórmula (3') nos permite obtener directamente k'_1 .

Se trata entonces de comprobar si efectivamente k'_1 presenta un máximo para $\lambda = 236 m\mu$ (véase la curva 5a, fig. 4), cuyo máximo aparece en el cálculo de Frohertz mediante la fórmula (2), como consecuencia de una débil irregularidad en la curva de k en la solución mezclada.

El espectrógrafo.

Disponemos en el Instituto de Física de un espectrógrafo de Hilger, modelo E3, con óptica de cuarzo adecuado a las experiencias propuestas.

Para enfocar el espectro nítidamente, se dispone de tres variables: la posición del prisma, la de la lente del colimador y finalmente la del chasis.

La posición del prisma determina la longitud del espectro (dispersión) y está determinada por la construcción del aparato. Por esa razón, se modificó su posición de tal manera que la dispersión obtenida fuera igual a la de la escala que lo acompaña. Colocado pues el prisma en esa posición, se le da al chasis una inclinación determinada, y se impresiona una serie de fotografías modificando la posición de la lente del colimador mediante un ^{movimiento} ~~ternillo~~ graduado. La observación de la nitidez de las rayas en ambos extremos y en el centro del espectro, permite orientarse acerca de la manera de planear las placas siguientes. Esta operación se repite, para las diversas posiciones del chasis, eligiendo por las placas obtenidas aquella en que todo el espectro que el instrumento abarca aparece con más nitidez.

Ramra.

Para obtener líneas espectrales bien definidas, es neces-

sario trabajar con la ranura lo más estrecha posible, este exige que sus filos sean perfectamente planos y paralelos o por lo menos que sus inhomogeneidades sean pequeñas respecto del espesor que se emplea. Tales condiciones no eran llenadas por la ranura del aparato, que se hallaba sumamente deteriorada. Intentamos pulirla, pero el resultado fué que quedó corta, no alcanzaba a cerrar. Este inconveniente pudo ser salvado gracias a la amabilidad del Ing. Mainer, quien dirigió la preparación de dos juegos nuevos de ranuras en los Talleres de la Armada. Aprovechamos esta oportunidad para expresarle nuestro agradecimiento.

El pulido final se realizó en el Instituto de Física, empleando suspensiones de alúmina decantadas durante intervalos de tiempo creciente, controlando la operación por observación microscópica con micrómetro ocular. Finalmente se instalaron en el espectrógrafo y se ensayaron cerrándolas lentamente: si están bien hechas, todo el campo debe oscurecerse simultáneamente; ello indica que las aristas son paralelas y se tocan en toda su extensión. No deben aparecer rayas horizontales intensas. Estas condiciones fueron logradas para la parte central de la ranura, que es la única que interesa en nuestro caso porque el resto queda diafragmado al instalar el biprisma.

Disposición del aparato para las mediciones.

Para medir la curva de absorción, puede procederse así: dos haces de luz provenientes de una misma fuente llegan paralelos y vecinos a la ranura del espectroscopio, uno de ellos después de atravesar la solución a estudiar, el otro atraviesa el mismo espesor de disolvente, para eliminar el error proveniente de las reflexiones y de la absorción propia del disolvente. Se obtienen así dos espectros yuxtapuestos en la placa fotográfica. Si en el camino del segundo haz se intercala un dispositivo que permite disminuir el flujo luminoso en la relación de I_0/I se tiene la posibilidad de hallar una longitud de onda para la cual los ennegrecimientos producidos en la placa fotográfica por ambos espectros sean iguales. Se tendrá entonces, para esa longitud de on-

da:

$$k = \frac{\log \frac{\Phi_0}{\Phi}}{cd}$$

El dispositivo de Hilger (fig. N°2) permite colocar las cubetas con su eje dirigido hacia la fuente luminosa, dos sistemas ópticos simétricos instalados en las monturas de las cubetas dirigen

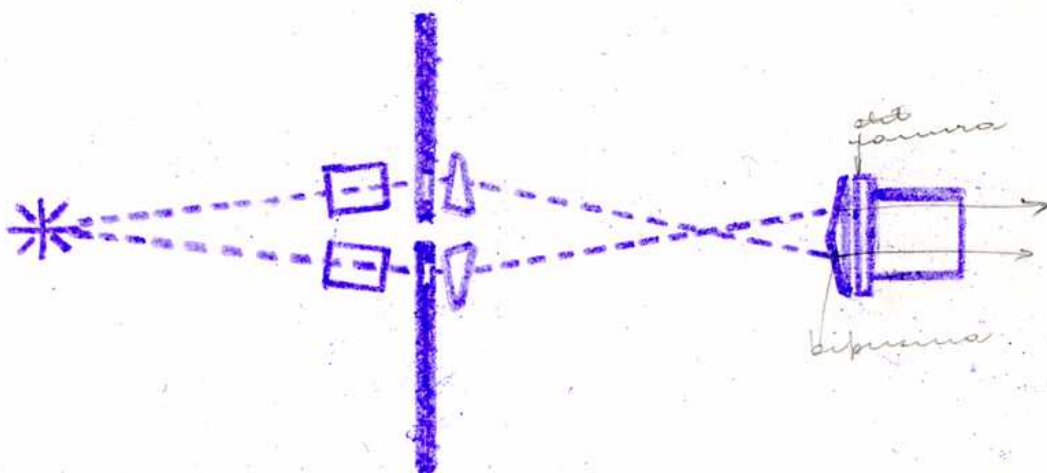


fig. 2

los dos haces hacia un pequeño biprisma adosado a la ranura, cuyo objeto es desviarlos, haciéndolos paralelos.

Ante las cubetas giran sectores, uno de los cuales posee una abertura fija e igual a 180° ^o grados; y esta graduado de tal modo que si es β el ángulo de abertura, se lee $\log (180^\circ / \beta)$. Para proveer el movimiento del sector hay un pequeño motor.

Obsérvese que lo que se reduce en realidad es el tiempo de exposición del espectro correspondiente, y no la iluminación. La equivalencia de ambos procedimientos depende de las propiedades del sistema de observación (en nuestro caso, la placa fotográfica).

La diferencia que se observa en los ennegrecimientos producidos por una fuente de intensidad J que actúa durante un tiempo t y otra de intensidad nJ que actúa durante el tiempo t/n se conoce con el nombre de efecto Schwarzschild. Hay que tener en cuenta además que la exposición no es continua, sino intermitente. Es decir, en general no se cumple la ley de Bunsen Roscoe, según la cual los ennegrecimientos son proporcionales a Jt .

El efecto depende en general del intervalo luz: sombra y se denomina efecto Abney. Según las experiencias de Weber (9) y Howe (10)

en ciertas condiciones ambos efectos se compensan mutuamente y la construcción del sector de Hilger se adapta a ellas, con tal que el número de vueltas sea superior a 120 por minuto. En esas condiciones el método del sector rotatorio ha sido comparado con otros técnicamente más sencillos con resultados satisfactorios (11).

Alineación del sector y de la fuente con el eje óptico del espectrógrafo.

La distancia del sector y de la fuente, a la ranura esta prescrita por los constructores del aparato. Para lograr la alineación de los diversos elementos que componen la instalación, colocamos una pequeña fuente luminosa en el lugar en el cual se forma la imagen del espectro. La luz proveniente de esta fuente seguirá un camino inverso al del que procede de la fuente habitual, y por lo tanto su imagen se formará sobre los electrodos, cuando la instalación está bien alineada. Se buscan entonces las imágenes producidas por el biprisma sobre cada uno de los lentes del sector, tapados convenientemente con un disquito de papel blanco, modificando la posición del sector hasta que las imágenes estén perfectamente centradas. Logrado esto, se busca la imagen que da el sector sobre los electrodos, modificando la posición de estos hasta hacerla coincidir con aquella. Esta primera alineación no basta, en general, para obtener dos espectros iguales, y se mejora encendiendo la fuente y comparando las intensidades de los espectros que se observan al traves de un vidrio despolido en la zona visible y al traves de un delgado vidrio de uranio en el ultravioleta. Conviene tapar sucesivamente uno y otro haz, para comprobar si ambos espectros tienen la misma extensión, si tal no sucede es preciso desplazar lateralmente la fuente hasta lograrlo. Para igualar sus intensidades, se modifica la altura de la fuente en uno y otro sentido anotando los resultados. Esta tarea exige que se pueda modificar la posición del sector y de la fuente longitudinal y transversalmente en forma conocida, para poder volver a una posición determinada una vez que ha sido abandonada. Para lograrlo se apoyó el sector sobre una plataforma que puede deslizar

zarse sobre rieles paralelos al eje del aparato. En la base de la plataforma hay un segundo sistema de rieles que permite movimientos ^{s/}transversales.

Lograda la igualdad de ambos espectros por observación directa se controla impresionando una placa fotográfica. Para obtener el ajuste final generalmente es necesario modificar todavía un poco la altura de la fuente, observando los resultados mediante fotografías.

Fuente de luz.

Empleamos generalmente la chispa entre electrodos de hierro, no empleándose el arco porque el consumo del electrodo positivo modifica la altura de la fuente, y la instalación es, como hemos expuesto, extraordinariamente sensible a dicha altura.

Cubetas.

Las condiciones que deben cumplir las cubetas son las siguientes: tener sus bases planas y paralelas, y sus longitudes iguales y conocidas al 1 por mil (12). Sus dimensiones se eligen de acuerdo con las soluciones que se estudian, despejando d de la formula de Beer, teniendo en cuenta que $\log \frac{I_0}{I}$ puede modificarse desde 0,1 hasta 2 en el aparato de Hilger. El conocimiento de la solución que se estudia significa el de los valores de k . En nuestro caso, nos interesa controlar la curva 4 de la fig. 4 del trabajo de Fromhertz citado, en la región que se emplea más adelante para los cálculos. La curva se refiere a soluciones de perclorato de plomo de concentración igual a $2,24 \text{ mg/l}$, y el $\log k$ varía en la región que nos interesa entre 0 y 2,3 es decir k entre 1 y 200. Con el sector en $1,8$ grados y $k = 200$ tendremos

$$d = \frac{2}{200 \cdot 2,24} = 0,005 \text{ cm.}$$

Necesitamos pues dos cubetas de unos 0,005 cm.

Empleando estas cubetas y con el sector en $\log \frac{I_0}{I} = 1$, alcanzaríamos $k = 10$
es decir $\log k = 1$

Para llegar a los valores más pequeños de k necesitamos dos cubetas de 0,1 cm aproximadamente

Para la construcción de las cubetas se pensó en la mica por dos razones: con ella es posible obtener capas muy delgadas por exfoliación, y ésta se realiza según planos paralelos; además debido a sus propiedades ópticas creíamos que nos sería fácil medir su espesor con gran aproximación.

Seleccionamos entonces trozos de mica de diversos espesores y procedencias, y los dividimos por exfoliación hasta obtener los espesores deseados. Logrado esto, controlamos el espesor con el comparador de B. Bine, que permite comprobar si es de espesor constante, y conocida la diferencia entre los índices de refracción de los rayos ordinario y extraordinario para la longitud de onda empleada, permite calcular también el espesor. Desgraciadamente esta diferencia depende de la procedencia de la mica, y varía enormemente de una a otra. (Véase por ejemplo las tablas de Lancolet). Como en nuestras experiencias empleamos micas procedentes de diversas provincias argentinas, el método citado no pudo emplearse. Se midieron entonces con un esferómetro cuya aproximación alcanza a 0,002 mm. Realizando numerosas mediciones y promediando los resultados.

Obtenido así un trozo de mica del espesor deseado, es necesario cortar de él los anillos que constituyen las cubetas propiamente dichas. Para ello, se prensa la mica entre dos cilindros huecos de bronce en un aparatito construído especialmente para ello, y se recortan sus bordes interior y exterior.

Finalmente se colocan las cubetas en sus monturas, cubiertas por dos delgadas chapitas de cuarzo, y se determina nuevamente su espesor.

Como monturas empleamos las que acompañan al único par de cubetas del aparato, que son de vidrio, y por lo tanto el espesor de sus paredes es mucho menor que el que nos vimos obligados a emplear con la mica, por la fragilidad del material. Esto trajo como consecuencia que una vez instaladas las cubetas, sus bordes interiores sobresalían de las monturas, y tuvimos que diafragmarlas, perdiendo con ello mucha luz.

Construídas las cubetas, realizamos un último control consis-

tente en instalarlas, llenas de agua, y sacar dos fotografías con cada par, invirtiendo las posiciones. Si se observara alguna diferencia y ella fuera debida a las cubetas, debiera cambiar de sentido al invertir su orden. En esta tarea nos vimos en la necesidad de alinear nuevamente la instalación, pues como consecuencia de los diafragmas aparecía una diferencia entre los enses- grecimientos de ambos espectros gemelos. Corregida esta, se controlaron las cubetas con resultados satisfactorios.

Construimos cuatro pares de cubetas, cuyos espesores son: 0,0067cm, 0,048cm, 0,0517cm y 0,0817cm. Estas últimas son compuestas es decir estan formadas por varios anillos superpuestos, porque nos resultó imposible cortarlas sin que se exfoliaran.

Preparación de las soluciones.

En la preparación de las soluciones y en los métodos para determinar su concentración se seguieron las indicaciones que da Fromhertz en el trabajo citado, con el fin de poder comparar nuestros resultados. Fromhertz prepara el perclorato de plomo obteniendo previamente carbonato de plomo a partir de acetato de plomo y carbonato de sodio. Trata el carbonato de plomo obtenido con la cantidad calculada de ácido perclórico concentrado, obteniendo una solución de perclorato de plomo. Reprecipita carbonato de plomo, con el fin de eliminar totalmente el ión acetato, y trata nuevamente por ácido perclórico. La concentración del perclorato de plomo que resulta la determina por precipitación del plomo como sulfato y pesada. La solución de bromuro de plomo la prepara a partir de la de perclorato, precipitando con bromuro de potasio.

Las drogas empleadas por nosotros fueron de las denominadas puras, de Merck.

El precipitado de carbonato de plomo debe lavarse abundantemente, se seca a temperaturas inferiores a 120 grados para evitar su descomposición y se pesa para calcular la cantidad de ácido perclórico que debe agregarse.

También preparamos el carbonato de plomo por otro camino, indicado por Centnerszwer, Falk y Awerbuch (12) para obtenerlo fá-

cilmente filtrable. El método consiste en tratar una solución de acetato de plomo, mantenida a 40 grados, por una corriente de anhídrido carbonico durante 7 horas. El rendimiento es muy malo, pero el producto obtenido filtra bien.

Como no disponíamos de ácido perclórico concentrado y en la actualidad es carísimo, empleamos el de 18.9% para disolver el carbonato de plomo. El cálculo de la cantidad exacta de ácido perclórico no es posible, debido a las propiedades del carbonato de plomo, que es soluble en soluciones de perclorato de plomo, dando productos secundarios. Además, es necesario emplear un ligero exceso de ácido perclórico, para evitar la formación de percloratos básicos, que se preparan precisamente tratando carbonato de plomo con cantidades insuficientes de ácido perclórico. Este hecho parece contradictorio con la conclusión de Fromhertz referente al grado de disociación del perclorato de plomo. Para la preparación y propiedades del perclorato de plomo sólido, que cristaliza con 3 moléculas de agua, y de sus soluciones puras puede verse un interesante trabajo de Willard y Kassner (13), quienes lo preparan con exceso de ácido perclórico, que eliminan luego por arrastre con vapor de agua, a temperaturas determinadas.

Sería interesante medir el pH de estas soluciones puras de perclorato de plomo, en función de su concentración. Si es exacta la hipótesis de Fromhertz, debiera obtenerse pH constante, independientemente de la concentración.

En el caso que nos ocupa, un exceso de ácido perclórico no molesta porque su absorción en la región considerada es despreciable, y nos inclinamos a creer que Fromhertz empleó tal exceso. En efecto, durante nuestros intentos de eliminarlo aparecieron productos mucho menos solubles que el perclorato de plomo con tres de agua, si bien en cantidades muy pequeñas. Empleamos pues un ligero exceso de ácido perclórico, con lo cual evitamos el enturbiamiento de la solución al concentrarla, y dejamos de lado por ahora la cuestión de saber que es lo que sucede en las otras soluciones.

La concentración de la solución obtenida se realiza en recipiente tarado, controlando la marcha de la operación por pesadas. Esta precaución es necesaria debido a lo siguiente: el perclorato de plomo es extraordinariamente soluble en agua (81,47 gr. de sal anhidra por cada 100 gr de solución (13)) además, su punto de fusión es muy bajo y la sal fundida se descompone fácilmente. Es posible y peligroso, por lo tanto, pasar de la solución saturada a la sal fundida sin apercibirse

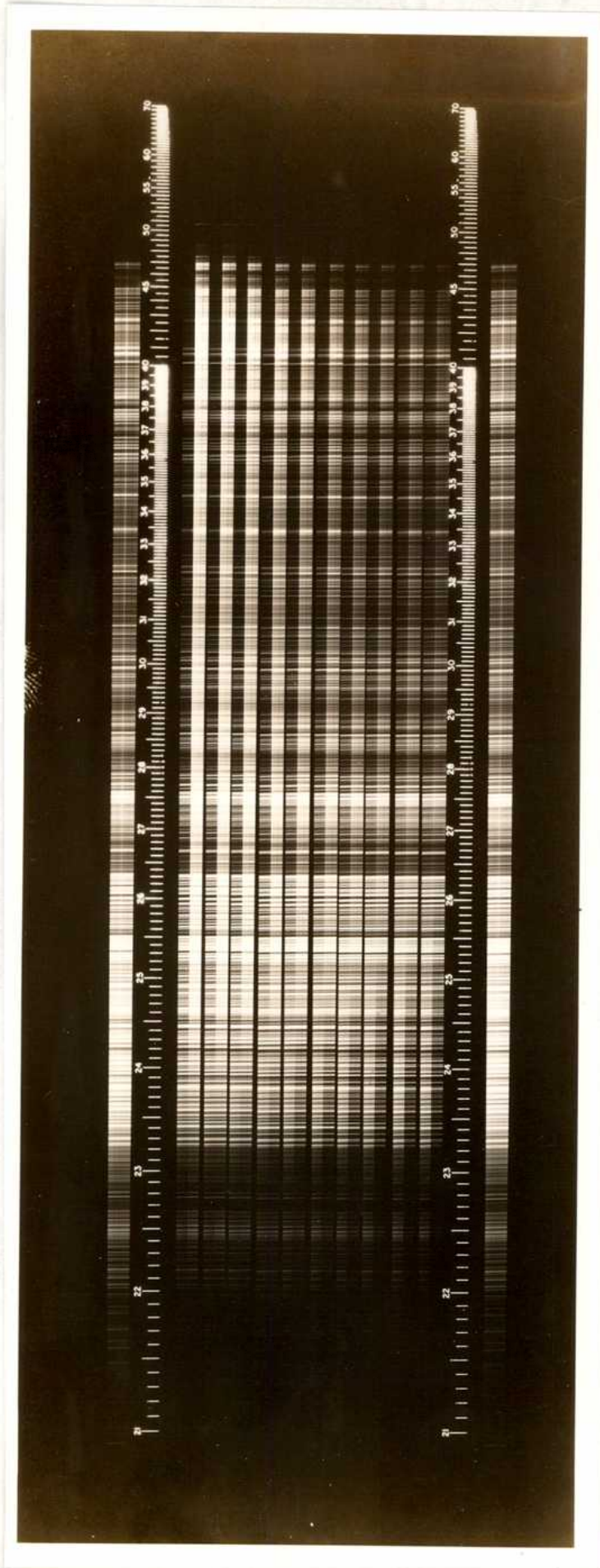
Preparamos una solución saturada de perclorato de plomo, determinamos su concentración por el método indicado y resultó igual a 1,824 mol/litro. Determinamos también su densidad por el método del picnómetro, obteniendo $d = 1,778 \text{ g/cm}^3$. Preparamos también una solución de bromuro de plomo, de concentración 0,055 mol/litro y densidad $1,019 \text{ g/cm}^3$.

Mediciones.

Antes y después de cada experiencia se expone en la misma placa un bispectro control. Solo si en ambos controles los ennegrecimientos de los dos espectros son iguales, se computan los resultados. Esta precaución es necesaria porque el funcionamiento de la chispa ocasiona su desgaste, con lo cual se modifica generalmente uno de los espectros.

Se cargan entonces las cubetas, y se impresiona una serie de fotografías con aberturas variables del sector ajustable, aumentando al mismo tiempo el tiempo de exposición. La figura 3 muestra una de nuestras placas.

Una vez revelada y fijada la placa (no es necesario tomar precauciones especiales porque se comparan ennegrecimientos en una misma placa) se busca en cada par de espectros la longitud de onda para la cual los ennegrecimientos son iguales. Esto se logra observando la placa con un microscopio de pequeño aumento, o con una lupa, o finalmente proyectando su imagen sobre una pantalla blanca. Para identificar las líneas fotografiamos el espectro del arco y de la chispa de hierro, y ampliamos dicha fotografía (proyectándola sobre papel fotográfico) hasta la escala en que están



en el atlas de Fabry y Euisson. De tal modo, la identificación de las líneas resulta extraordinariamente sencilla.

fig.3. Absorción del bromuro de plomo

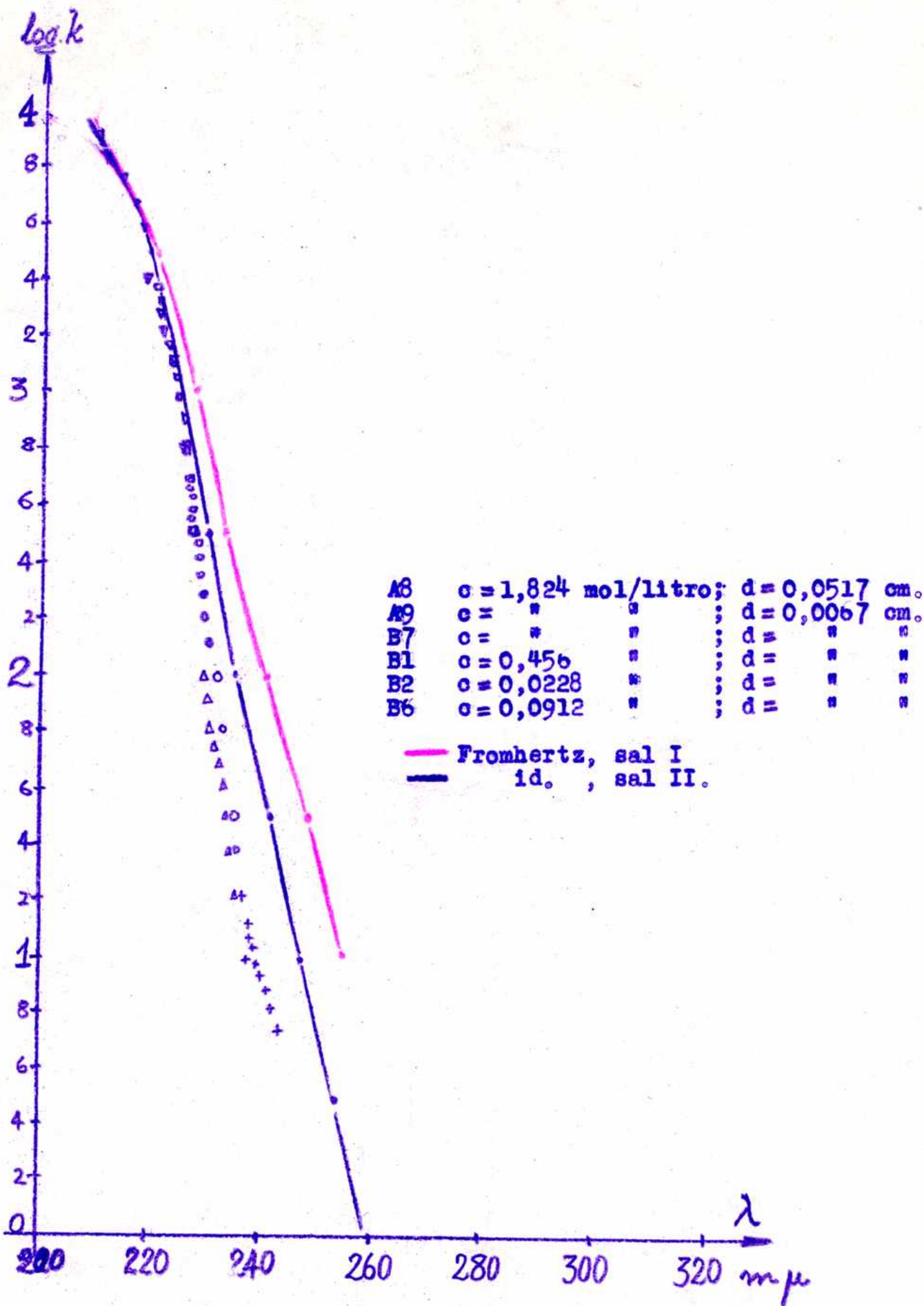
Resultados

Las curvas obtenidas por nosotros con soluciones concentradas ($c = 1,824$ mol./litro) demostraron que nuestros valores no coinciden con los que halla Fromhertz. Nuestras mediciones alcanzan desde $\log k = 0,7$ hasta $\log k = 2$ aproximadamente y nuestra curva difiere de la curva II de Fromhertz en 5 a 7 $m\mu$ en ese intervalo. Para medir la curva de la solución concentrada en las regiones de elevados valores de k , tenemos dos posibilidades: aumentar $\log \frac{\Phi_0}{\Phi}$ o disminuir. El máximo de $\log \frac{\Phi_0}{\Phi}$ está determinado por la construcción del sector, y llega a $\log \frac{\Phi_0}{\Phi} = 2$, siendo éste ya un valor muy peligroso por el error enorme que se comete al emplear aberturas tan reducidas del sector, pero aún así resultaría, para $\log k = 4, k = 10000$

$$d = \frac{\log \frac{\Phi_0}{\Phi}}{k c} \approx \frac{1}{10.000} \text{ cm}$$

Construir y medir dos cubetas de tal orden de magnitud con suficiente aproximación no nos es posible, por lo tanto decidimos controlar el resto de la curva de Fromhertz diluyendo sucesivamente las soluciones, empleando siempre las mismas cubetas para eli-

Resumen de nuestras experiencias, comparadas con las de Fromhertz.



minar el error proveniente de ellas. Debemos hacer notar que Fromhertz ha medido la curva de una solución aún mas concentrada hasta valores de $\log k = 4$, pero no da indicaciones acerca de las curvas ni de las aberturas de sector empleadas. (Véase la curva 4 de la figura 4 del trabajo citado).

Las curvas siguientes muestran los resultados de nuestras mediciones, comparados con los de Fromhertz. Se advierte que a partir de $\log k = 2,5$ coinciden prácticamente hasta los mayores valores que hemos podido apreciar con nuestro instrumento, próximos a $\lambda = 2,10 \text{ m}\mu$.

Conviene hacer resaltar que Fromhertz publica dos curvas, correspondientes ambas a perclorato de plomo, pero obtenidas con sales de distinta procedencia. Ambas curvas difieren entre sí (véase la curva citada) en la región medida por nosotros, en unos $7 \text{ a } 8 \text{ m}\mu$, pero recién convergen hacia $\log k = 3,6$.

El autor citado juzga definitiva la curva correspondiente a la sal II, y es la que emplea en sus cálculos. Nuestros resultados nos han obligado a no seguir adelante hasta no establecer definitivamente la curva de absorción del perclorato de plomo. Para ello, consideramos necesario retomar la preparación y purificación de esta sal, midiendo cada vez su curva de absorción, hasta obtener resultados concordantes. Por otra parte, la comprobación de la ley de Beer que el método empleado por Fromhertz y por nosotros permite es precaria, pues se puede operar con seguridad solo en regiones de concentraciones relativamente bajas, donde divergencias de la ley de Beer son poco probables. Para las regiones de elevada concentración los errores introducidos en el valor de k por las pequeñas dimensiones de d y los elevados valores de $\log \frac{\phi_0}{\phi}$ impiden un juicio definitivo. Una detallada discusión de los métodos y de las posibilidades de comprobación de la ley de Beer puede verse en un trabajo de v. Halban y Ebert (14).

Conclusión

Hemos medido la curva de absorción de soluciones de perclorato de plomo, encontrando valores que no coinciden con los ob-

venidos anteriormente por Fromhertz. El sentido de la diferencia es tal que induce a pensar que la sal empleada por nosotros es más pura. Como esta contingencia no estaba prevista, nuestro trabajo no ha podido ser terminado, damos por lo tanto la curva obtenida como provisoria, hasta establecerla definitivamente.

Bibliografía

- (1) Deacon, J.Ch.S., pág.2063, 1927.
- (2) Demassieux, Ann.Chim., (9), 20, 233, 1933.
- (3) Kendall y Sloan, J.A.Ch.S. 47, 2306, 1925.
- (4) ver (1)
- (5) Burrage, J.Ch.S. 129, 1703, 1926.
- (6) Wilkinson, Bathurst y Parton, T.F.S. 33, 623, 1937.
- (7) Debye y Falkenhagen, Phys.ZS., 29, 401, 1928.
- (8) Fromhertz, ZS. phys.Ch. (A) 153, 321, 1931.
ver también id. (B) 1, 301, 1928; 3, 1, 1929; y 7, 439, 1933
- (9) Weber, Ann.Phys., 45, 801, 1914.
- (10) Howe, Phys.Rev., 8, 674, 1916.
- (11) Ley y Volbert, ZS.phys.Ch. 130, 308, 1927.
- (12) Centnerszwer, Falk y Awerbuch, ZS.phys.Ch., 115, 29, 1925
- (13) Willard y Kassner, J.A.Ch.S. 52, 2391, 1930.
- (14) v.Halban y Ebert, ZS.phys.Ch. (A) 112, 321, 1924.

W. G. B.

Una discusión del caso planteado aquí puede verse en Gansel y Guéker, Chem. Rev. 44, 117, 1949.

W. G. B.

