

INTRODUCCION

ESTUDIO DE LA QUÍMICA

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LA QUÍMICA

MADRID, ESPAÑA.

EDITORIAL CENTRO DE ESTUDIOS CIENTÍFICOS

INTRODUCCIÓN

AL

ESTUDIO DE LA QUÍMICA

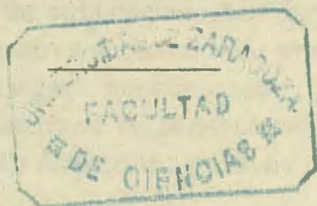
COMPENDIO

DE LAS LECCIONES EXPLICADAS EN LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA

POR EL

Dr. D. Eugenio Mascareñas y Hernandez

Catedrático de Química inorgánica de la Facultad de Ciencias



BARCELONA

REDACCIÓN Y ADMINISTRACIÓN DE LA «CRÓNICA CIENTÍFICA»

CALLE DE CLARIS, NÚMERO 36

1884



INTRODUCCION

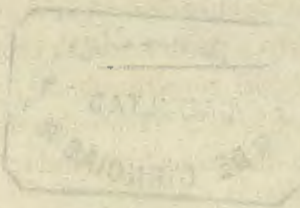
ESTUDIO DE LA QUIMICA

COMPENDIO

DE LAS LECCIONES REALIZADAS EN LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA A NUESTRO PASADO

Dr. D. Eugenio M. de Azcoy y Escandell

Director de la Universidad de Barcelona



BARCELONA

ADICCION Y ADMINISTRACION DE LA ESCUELA TECNICA

CALLE DE CALVO SUTER, 11



PRÓLOGO

Desde que tomamos posesión de nuestra cátedra, en 13 de mayo de 1879, sentimos la imperiosa necesidad de proporcionar á los jóvenes que se consagran en nuestro país al estudio de la química, una obra, en la que estuvieran condensadas, bajo los últimos puntos de vista de la ciencia, todas aquellas cuestiones que constituyen hoy un preliminar necesario para hacer con provecho los estudios químicos. Y si hasta ahora no nos hemos atrevido á realizar nuestro propósito, no ha sido seguramente por falta de deseo, sino por las dificultades inherentes á este género de publicación. Aun hoy, después de la experiencia adquirida en nuestros pocos años de profesorado, nos encontramos temerosos de conseguir nuestro objeto, y por eso nos recomendamos muy especialmente á la benevolencia de nuestros sabios comprofesores, que sabrán dispensar, sin duda, los muchos lunares de este corto trabajo.

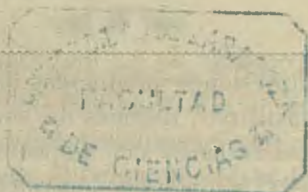
Para desarrollarlo hemos tenido muy en cuenta la índole de la asignatura cuya enseñanza nos está encomendada, y el fin principal á que obedecen, en nuestro concepto, los estudios de la facultad de Ciencias. Por la primera circunstancia suprimimos cuestiones elementales, como la de la nomenclatura, que están tratadas con toda claridad en cualquiera de las obras de Química general publicadas por algunos de nuestros distinguidos compañeros. Y por la segunda pro-

curamos dar á la exposición de las materias la amplitud conveniente para los jóvenes que aspiran al profesorado. Como es nuestro objeto exponer el estado actual de la ciencia y las doctrinas que en ella toman arraigo y la dominan, prescindimos del orden histórico de su aparición al desenvolverlas porque no le creemos adecuado á los fines de la enseñanza. Tampoco consideramos conveniente, no siendo el objeto de nuestra obra crítico sino puramente expositivo, el entrar en discusiones acerca del valor relativo de determinadas teorías, alguna de las cuales se mantiene hoy en pié, más que por las razones que la abonan, por la resistencia sistemática de sus defensores.

Acceptamos por convicción y con entusiasmo la teoría unitaria atómica molecular hacia la cual se convierten de día en día los pocos mantenedores que aun quedan de la doctrina dualista, y teniendo siempre en cuenta la índole experimental de nuestra ciencia, procuramos acompañar la exposición de sus doctrinas y principios fundamentales con todos aquellos experimentos que son necesarios para su cabal inteligencia.

Estos son nuestros propósitos, y al pretender realizarlos, deseáramos llenar también un vacío que se siente hace muchos años en las publicaciones químicas españolas, entre las cuales no encontramos ninguna que responda á las necesidades indicadas, á pesar de ser muchos, y algunos muy recomendables, los trabajos que desde hace tiempo ven la luz pública en el extranjero con el mismo objeto.

No se nos ocultan por eso las dificultades de la presente publicación, pero si con ella lográsemos prestar un pequeño servicio á la enseñanza, consideraríamos bien empleados nuestros esfuerzos y satisfechas por completo nuestras modestas aspiraciones.



INTRODUCCIÓN

AL

ESTUDIO DE LA QUÍMICA

LECCIÓN I

Materia. — Cuerpo. — Ciencias naturales: su división en descriptivas y experimentales. — Movimiento. — Fenómenos físicos, alotrópicos y químicos — Combinación y descomposición. — Análisis y síntesis. — Cuerpos simples y compuestos. — Objeto de la química. — Principio de la conservación de la materia. — Principio de la conservación de la energía.

Todas las sensaciones de que el hombre se da cuenta reconocen como causa algo propio de su mismo organismo ó externo á él. En el primer caso se las llama *subjetivas* y en el segundo *objetivas*. La existencia de estas depende de la de objetos exteriores, que impresionan de diverso modo los sentidos, y cuyo conjunto, prescindiendo de la diferencia de sensaciones que provocan, se conoce con el nombre genérico de *sustancia* ó de *materia*. La materia es, pues, el fondo común ó esencia de los cuerpos, que á su vez se definen como porciones limitadas de ella con peso, extensión y propiedades bien determinadas.

La existencia de la materia se impone á nuestro espíritu de una manera necesaria. Que existe algo fuera de nosotros mismos, independiente de nuestro sér y capaz, no obstante, de impresionar muy diversamente á nuestros sentidos, es una verdad que la experiencia y observación diarias nos enseñan desde nuestros primeros años, y apenas se puede dar un paso en la vida sin recurrir á esta creencia fundamental. Debemos, pues, admitir la existencia de la materia, como causa de las sensaciones objetivas y á pesar de las dificultades metafísicas que contra ella pudieran levantarse.

El conjunto de impresiones producidas por un mismo cuerpo ó por cuerpos diferentes constituye, después de sometido al examen de nuestra inteligencia, una *observación* con respecto al cuerpo ó cuerpos á que se refiere. Pero las observaciones pueden referirse á los cuerpos tal como existen en la naturaleza, ó bien á las alteraciones que puedan experimentar por diversas causas; las del primer grupo tienen por objeto las propiedades externas de los cuerpos, y su estudio ordenado científicamente constituye *las ciencias naturales descriptivas*; mientras que las del segundo son el objeto de las *ciencias naturales experimentales ó físicas*. En ambos órdenes de conocimiento hay su parte especulativa, pero diferencianse entre sí porque en el primero se acude á la descripción como auxiliar para establecer las relaciones que han de servir de punto de partida á la deducción de leyes, y en el segundo se emplea la experimentación para el mismo objeto.

El azufre y el cristal de roca son dos cuerpos que la naturaleza ofrece cristalizados y con propiedades bien marcadas. El estudio de su estado, forma, dureza, estructura, color, propiedades ópticas y demás caracteres externos corresponde á la historia natural. Pero el de las alteraciones que ambos cuerpos pueden experimentar por la acción del calor, frote, etc., se halla por completo bajo el dominio de las ciencias físicas experimentales. A estas incumbe examinar los fenómenos de que son asiento aquellas sustancias cuando se modifican las condiciones que las rodean, averiguar las leyes á que obedecen, establecer sus relaciones mutuas, é inquirir mediante hipótesis racionales la causa última de los fenómenos que á su estudio corresponden. Las hipótesis juegan, pues, en este orden de conocimientos un papel importantísimo y á ellas se deben indiscutibles adelantos; cuando se apoyan en el método experimental, y no se reducen á caprichoso vagar de la fantasía, son á veces intuiciones clarísimas que acortan notablemente la distancia que nos separa de la verdad, y que fortalecen al mismo tiempo los conocimientos adquiridos, reduciéndolos á consecuencias lógicas de una idea fundamental.

Entre dichas hipótesis hay una que domina por completo el estudio de las ciencias físicas, y que adquiriendo de día en día mayor grado de verosimilitud, acabará quizá en época no muy lejana por explicar de un modo satisfactorio y dentro de la unidad más perfecta la inmensa multitud de fenómenos que al estudio de aquellas ciencias corresponden. Esta hipótesis es la del movimiento. Al lado de la existencia de la materia, idea que, como dijimos antes, se impone á nuestro espíritu de un modo fatal y necesario, tenemos que admitir la existencia del movimiento como propiedad fundamental inherente á la naturaleza de aquella. Y, de este modo, las diversas propiedades de los cuerpos y todas las alteraciones que puedan experimentar, si bien desaparecen como cualidades, se pre-

sentan bajo un aspecto mucho más sencillo y filosófico, bajo la forma de diversas modificaciones del movimiento. La materia y el movimiento, las leyes que les rigen y las múltiples trasformaciones que una y otro experimentan son, por consiguiente, el principal objeto del estudio de las ciencias físicas. Del movimiento en su concepto más general se ocupa la *mecánica*, que cuando estudia las leyes del que rige á los astros recibe el nombre de *astronomía*.

El primer concepto y el más elemental que formamos del movimiento, consiste en considerarlo como la traslación de un cuerpo de un lugar á otro del espacio. Hay, sin embargo, otras clases de movimiento, que no se reducen á cambios visibles de lugar y que realizándose en cuerpos aparentemente inmóviles tenemos que admitir para explicar muchos de los fenómenos que observamos. La dilatación de los cuerpos bajo el influjo del calor, los cambios de estado producidos por este agente, las trasformaciones alotrópicas que más adelante estudiaremos, y hasta la combinación y descomposición de los cuerpos, no son en definitiva más que el resultado de diversos movimientos, que no se cumplen en la masa aparentemente inmovil de aquellos, sino en sus partículas más imperceptibles, á que damos el nombre de *moléculas*. Y así como la mecánica se ocupa de las leyes que rigen al movimiento de las masas, las ciencias físicas se esfuerzan por descubrir las leyes á que obedece el movimiento de las moléculas.

Los fenómenos producidos por este movimiento molecular pueden ser de muy distinta índole, y su estudio constituye el objeto de las diversas ramas de las ciencias experimentales. Y así como una ligera observación y consideraciones muy sencillas nos permitieron establecer, hace poco, el objeto y división de las ciencias naturales, un examen algo más detenido de los fenómenos que á las experimentales corresponden, permitirá ahora marcar sus grupos y señalar sus diferencias. Cuando se calienta un trozo de hielo, desaparece esta sustancia y resulta un volúmen dado de agua líquida; continuando sobre esta la acción del calor, se convierte á cierta temperatura en vapor áqueo; en ambos casos el cambio de estado depende de condiciones determinadas que se establecen en las leyes empíricas de la fusión y vaporización, tiene lugar á temperaturas fijas y se halla relacionado con las cantidades crecientes de calor á que se somete el cuerpo, en términos de que por un enfriamiento gradual podemos recorrer la misma serie de cambios en sentido inverso, comenzando con el vapor de agua y terminando en el hielo. No hay en estos fenómenos ó cambios de estado ninguna alteración sustancial de la materia sometida al experimento, y en todos ellos encontramos el agua formada por los mismos elementos y en idénticas proporciones. También constituye uno de sus caracteres la poca estabilidad ó permanencia, porque

desaparecen por lo general tales fenómenos en cuanto cesan las condiciones abonadas para su producción.

En otros casos puede provocar el calor fenómenos muy distintos que guardan, sin embargo, con los anteriores grandes analogías. Ciertos cuerpos sometidos á la acción de aquel agente sufren alteraciones notables en sus propiedades sin cambio sustancial, y en condiciones mucho menos definidas que las que corresponden á los cambios de estado físicos. Los fenómenos que se realizan en tales casos reciben el nombre de alotrópicos y forman el anillo de tránsito entre los fenómenos físicos y los químicos, estableciendo una gradación insensible de todos ellos, que confirma una vez más la célebre máxima linneana de *Natura saltus non fecit*. El fósforo es uno de los cuerpos que mejor se presta al estudio de esta clase de fenómenos. Sabido es que este elemento presenta dos modificaciones muy rotables, con caracteres antitéticos y susceptibles de variada aplicación. La primera constituida por el fósforo ordinario, céreo, blando, fusible á 44°.3, soluble en el sulfuro de carbono, cristalizable por evaporación de este líquido en dodecaedros correspondientes al sistema regular, muy venenosa é inflamable. La segunda formada por el fósforo rojo ó amorfo, infusible á temperaturas inferiores á 250°, insoluble en el sulfuro de carbono, que se inflama difícilmente y que es inofensiva.

Calentando la primera á una temperatura de 200° á 250° fuera del contacto del aire es como se consigue lentamente su tránsito á la modificación amorfa sin que la trasformación recíproca tenga lugar por baja que sea la temperatura á que se coloque el cuerpo. Hay en estos casos, lo mismo que en los cambios de estado físicos, desprendimiento ó absorción de calor, según las circunstancias, pero el efecto térmico no siempre puede medirse de un modo directo, ni tampoco es tan regular que obedezca á leyes fijas, como sucede para los fenómenos de fusión y de ebullición. El hecho de la absorción de calórico que acompaña á los fenómenos alotrópicos puede observarse, sin embargo, directamente en algunas sustancias, y el azufre es la más á propósito para este género de demostraciones. Recubriendo con el azufre llamado plástico ó blando, la esfera de un termómetro, que se coloca en seguida en una estufa cuya temperatura no pase de 95°, obsérvase al cabo de poco tiempo una variación súbita en la columna termométrica que llega rápidamente á 114°, punto de fusión del azufre, y en aquel instante se realiza también el cambio de estado alotrópico pasando el citado elemento á la modificación ordinaria. Esto prueba que la transformación inversa se ha realizado con absorción de calor y que sólo de este modo puede el azufre ordinario adquirir la forma plástica.

Es caracter, pues, de los fenómenos alotrópicos el ir acompañados de efectos térmicos, como los cambios de estado físicos, sin alterar por eso

la composición química de la sustancia, no obstante, las profundas y permanentes modificaciones que en sus propiedades introducen.

Pero continuando el estudio de los fenómenos á que puede dar origen el movimiento atómico y molecular de los cuerpos, obsérvanse fácilmente otras alteraciones mucho más notables que las ya indicadas, y que no sólo afectan á sus propiedades sino á la misma composición sustancial. Es rasgo característico de esta nueva clase de fenómenos la diferencia entre el estado inicial y final del cuerpo, es decir, antes y después de realizado el cambio, porque así como los fenómenos físicos y alotrópicos tienen lugar sin producción de nuevas sustancias por mucho que se modifiquen las propiedades de la primitiva, los que ahora consideramos dan siempre origen á nuevos productos, y partiendo de un solo estado inicial, se puede llegar á varios finales ó vice-versa. Una mezcla de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno (dos estados iniciales) dan por el paso de la chispa eléctrica un sólo estado final, agua en vapor ó líquida, según las condiciones de temperatura á que se halle sometido el sistema, y partiendo de un solo estado inicial, agua, se puede por la corriente eléctrica llegar á otros dos finales, hidrógeno y oxígeno. Hé aquí dos ejemplos de fenómenos químicos. Fuera de esta circunstancia otras les acompañan que son comunes á los cambios de estado físicos y alotrópicos. Hay también en estos casos fenómenos térmicos á los que se da hoy gran importancia y cuya medida y especial estudio constituye una nueva rama de las ciencias físicas. No son estos fenómenos reversibles con la misma facilidad que los físicos, y se asemejan más bajo este concepto á los alotrópicos que ya hemos citado como tipo de estabilidad y permanencia en los cambios. Sin embargo, no conviene fundar en esta circunstancia una diferencia esencial entre ambas clases de fenómenos, porque los casos de sobrefusión por una parte y los de disociación por otra demuestran que la estabilidad de las alteraciones provocadas no constituye su rasgo característico, y que depende más bien de circunstancias accidentales ó accesorias. Mucho más les distinguen las condiciones de distancia á que pueden desarrollarse, porque sabido es que las acciones físicas se producen á veces á distancias muy considerables, mientras que las químicas exigen como condición primera el contacto más íntimo. Por eso ya decían los antiguos que *corpora non agunt nisi soluta*, y la experiencia y observación diarias nos atestiguan que de la buena ó mala división mecánica de un cuerpo depende á veces el éxito de su disolución ó ataque.

Todos los fenómenos químicos, por variados y numerosos que sean, pueden reducirse á dos grupos principales, el de la *combinación* y el de la *descomposición*. Cuando por la influencia mutua de dos ó más cuerpos, simples ó compuestos, resulta una sola sustancia, que encierra integralmente los elementos de las primeras, decimos que hay combinación, y

descomposición en el caso contrario. La unidad ó multiplicidad de los estados inicial y final del sistema, es, por consiguiente, lo que caracteriza á estos dos grupos de fenómenos, y lo que permite establecer su diferencia evitando todo género de confusiones.

El procedimiento en virtud del cual se realizan las descomposiciones se llama *análisis*, y el que origina las combinaciones recibe el nombre de *síntesis*. La *análisis* y la *síntesis* son los dos medios de que se vale el químico para llegar al perfecto conocimiento de la composición de los cuerpos, y los puntos de partida de todo estudio práctico ó especulativo de su ciencia.

El trabajo analítico de descomposición tiene un límite en los cuerpos *simples* ó *elementos*, últimos términos á que se llega por medio de los procedimientos actuales. El número de elementos que se conocen hoy es bastante considerable y aumenta de día en día á proporción que se descubren nuevos y más sensibles medios de investigación química. Por esto nada tiene de extraño que sustancias reputadas en la actualidad como elementos se consideren el día de mañana compuestas, y la historia de la ciencia ofrece repetidos ejemplos de esta índole, entre otros, el de los álcalis, que fueron considerados como cuerpos simples hasta el feliz descubrimiento de sus metales por Davy. La naturaleza de las sustancias compuestas se reconoce por la propiedad que tienen de resolverse en dos ó más elementales por vía analítica.

De cuanto llevamos expuesto hasta aquí se deduce fácilmente cuál es el objeto especial de la Química. Esta ciencia se propone el detenido estudio de los fenómenos que afectan á la naturaleza sustancial de los cuerpos, de las leyes que les rigen y de las causas que les provocan. Pero no se puede conseguir este resultado prescindiendo de las sustancias en las cuales aquellos fenómenos se realizan, y por eso la Química estudia también sus monografías para conocer las propiedades, que al fin y al cabo no son otra cosa que un conjunto de cambios ó de fenómenos.

Al estudio que el químico tiene que hacer de los cuerpos y de los fenómenos presiden dos principios de capital importancia que extienden su dominio por todo el campo de las ciencias naturales. Los factores ó elementos de todo fenómeno son la materia y la energía, y entrambas entidades hállanse repartidas de tal manera por el universo que no sufren aumento ni disminución, no obstante las profundas y continuas metamorfosis que experimentan. Ni la materia ni la energía se crean ni destruyen en las condiciones actuales del universo, en que plugo al Omnipotente colocarlas, y el descubrimiento de los principios de su respectiva conservación abrió vías de notable progreso para el estudio de las ciencias naturales.

El principio de la conservación de la materia fué enunciado por vez primera por el inmortal Lavoisier, al estudiar las reacciones químicas bajo

el punto de vista de su relación ponderal. Cuando se determina con la balanza en la mano el peso de las sustancias que intervienen en una reacción y el de los productos que de ella resultan, échase de ver bien pronto que entre ambos existe la más perfecta igualdad, y que durante el cambio ni se ha creado ni destruído la más pequeña partícula de sustancia material. No hay reacción ni fenómeno en que este principio no se cumpla y desde su descubrimiento data el verdadero período científico de la Química. Al destruir Lavoisier la teoría del flogisto sentó los sólidos cimientos de la ciencia, que sigue desarrollándose majestuosa desde aquella época sin conmoverse en su parte fundamental. Y si la observacion ligera de ciertos fenómenos que diariamente se ofrecen á nuestra vista parece contradecir aquel principio, un examen atento de los mismos demuestra que le sirven de confirmación. En el crecimiento de los vegetales, que proceden, como sabemos, de una pequeña semilla, no hay creación de materia, sino asimilación activa por su delicado organismo de la que existe ya formada en la tierra y el aire que les rodea. Tampoco se pierde la materia en los fenómenos de la combustión; cuando arde una bujía desapareciendo la sustancia grasa que la forma, esta sustancia no se aniquila sino que entra á formar parte de combinaciones gaseosas, que desaparecen ante nuestra vista, pero que podemos recoger por medio de disposiciones adecuadas. En todos los demás casos el hecho de la conservación de la materia se pone bien de manifiesto y muchos son los experimentos que pueden practicarse para su conveniente demostración. El aumento de peso de los metales en los fenómenos de combustión puede servir á este propósito probando que es debido á la fijación del oxígeno atmosférico. Si en una atmósfera limitada de aire se pone candente por el paso de la corriente eléctrica una espiral de alambre fino de cobre, esta aumenta de peso y el aumento corresponde á la disminución de volumen que experimenta la masa gaseosa, siendo igual al peso del oxígeno que ha desaparecido. Cuando reducimos los óxidos metálicos por la corriente de hidrógeno pierden de su peso, y la pérdida es igual á la cantidad de oxígeno que encierra el agua formada. En todos estos casos, y en otros muchos que pudiéramos citar, se alteran más ó menos las propiedades de los cuerpos, pero se mantienen invariables las relaciones ponderales, en términos, de que siempre *es el peso de los productos resultantes igual á la suma de los pesos de las sustancias que tomaron parte en la reacción.* Tal es el principio de la conservación de la materia.

Hace poco hemos atribuído todos los fenómenos á diversas clases ó modificaciones del movimiento, que consideramos como la causa última de aquellos, pero como no podemos concebir el movimiento sin una fuerza que lo determine, se han admitido tantas fuerzas como variedades de fenómenos; fuerzas, que no consideramos hoy como entidades abstractas

con realidad objetiva, sino como simples maneras de ser del movimiento. Estas fuerzas las designamos también con la palabra energía, por cuanto implican la capacidad para producir un trabajo ó realizar un fenómeno, y su suma es una cantidad constante, en lo cual estriba el principio de su conservación. Pero antes de establecer éste se ha observado que las diversas variedades del movimiento pueden trasformarse unas en otras y esto nos indica ya que su causa ó sea la energía no se destruye ni se engendra. Cuando por medio del frote se desarrolla calor, desaparece la energía visible del movimiento mecánico para convertirse en energía invisible de movimiento calorífico. De la misma manera esta puede convertirse en aquella y la equivalencia de entrambas ha sido determinada por medio de repetidos y cuidadosos experimentos. La trasformación mutua de las diversas fuerzas naturales se observa en otros casos con la misma claridad que en éste y hasta puede medirse su respectiva equivalencia. De este modo ha podido la Física moderna establecer unidad y trabazón entre sus ramas más distantes, y las nuevas máquinas eléctricas que admiramos hoy como maravillas de la industria no son otra cosa que la demostración experimental de estos mismos principios. Todo el mundo sabe ya que para tener luz eléctrica se necesita un motor, y las máquinas que la producen no son otra cosa que mecanismos trasformadores de la energía mecánica visible en energía eléctrica. No nos es posible demostrar el principio de la conservación de la energía con la misma facilidad y sencillez á que se presta la confirmación experimental de la conservación de la materia; no podemos recoger y determinar la energía como recogemos y pesamos la materia, pero sin embargo nuestro espíritu le concibe de una manera clara y terminante apoyado en las consideraciones experimentales de que hemos hablado anteriormente. Y es tal la importancia y el alcance de este principio que ya pugna hoy por introducirse en el dominio de la Química. Las manifestaciones de calor, luz y electricidad que acompañan á la producción de los fenómenos químicos, demuestran palpablemente que cuando la energía química se agota, en algo se trasforma, y que no es una fuerza aislada, sino que debe entrar también de lleno en el gran concierto de la unidad de las fuerzas naturales. Las teorías modernas de la afinidad reconocen como base los estudios de termo-química y ya juzgamos hoy de la afinidad relativa de los cuerpos por el número de calorías que absorben ó desprenden en el acto de su combinación.

Y, por último, el principio de la conservación de la energía aplicado á los estudios químicos está abriendo hoy una nueva vía para el progreso de la ciencia, que no ha de ser menos fecunda en beneficiosos descubrimientos que la franqueada por el ilustre Lavoisier, hace poco más de un siglo, al sentar el principio de la conservación de la materia.

LECCIÓN II

Caracteres físicos de los cuerpos. — Estados de la materia: sus relaciones mutuas. — Estado sólido amorfo y cristalino. — Cristalización y cristales. — Medios que se emplean para cristalizar los cuerpos; método por vía seca; procedimiento por vía húmeda. — Casos de sobresaturación: experimentos. — Breve idea acerca de la cristalografía y de los sistemas cristalinos. — Isomorfismo y dimorfismo.

El estudio de ciertos caracteres físicos de los cuerpos es de gran importancia para el químico y constituye hoy un preliminar indispensable para consagrarse con provecho á las tareas que forman más especialmente el objeto fundamental de su ciencia. A medida que la química adelanta, caminando hacia su constitución definitiva, échanse más de ver sus íntimas relaciones con la física, y el carácter que esta le comunica se pronuncia de un modo tan notable, que bien puede asegurarse hoy que sobre leyes y teorías físicas descansa la parte más sólida del edificio químico.

El primer carácter físico que ofrecen los cuerpos á nuestra consideración es el de su estado, que puede ser sólido, líquido ó gaseoso. Estas tres formas bajo las cuales se presenta la materia son como los principales eslabones de una cadena con la que puede representarse la serie continua de cambios de estado. Del estado sólido se puede pasar al líquido y de este al gaseoso por gradaciones imperceptibles, que sólo se observan bien en algunos casos. Ordinariamente, estos tránsitos se realizan de un modo brusco con desprendimiento ó absorción de calor, pero en ciertas sustancias y bajo determinadas condiciones es el cambio tan regular, gradual y continuo que no puede señalarse cuando el cuerpo deja de ser líquido y se hace sólido, deja de ser gas y se convierte en líquido. El vidrio fundido ofrece al enfriarse un excelente ejemplo de tránsito á la forma sólida sin solución de continuidad, y de la misma manera el anhídrido arsenioso y el selenio fundidos, las disoluciones de goma, y en general los cuerpos que no tienen marcada tendencia á la cristalización, presentan todos antes de solidificarse la larga serie de cambios que se conocen con el nombre de estado pastoso. Hay en rigor infinidad de estados pastosos, que pueden representarse, como indica Schützenberger, por los diversos puntos de una curva que comienza en el estado sólido y termina en el estado líquido. Cuando los cuerpos son fácilmente cristalizables, no pueden observarse los estados pastosos, porque el trabajo interno de la cristalización realiza el tránsito brusco á la forma sólida con desarrollo notable de calor. Pero, fuera de estos casos, nunca aparece rota la continuidad que existe entre el estado sólido y el líquido.

También entre este último y el gaseoso pueden descubrirse análogas relaciones que han contribuido no poco á resolver el problema de la liquidación de los llamados gases permanentes. El estudio de la formación de los vapores en el vacío, y los caracteres que á estos corresponden según estén ó no saturados, han demostrado hace ya mucho tiempo las relaciones que guardan esta clase de cuerpos con los gases. Un vapor no saturado en nada se diferencia de un gas y sigue como estos las leyes de Mariotte y de Gay-Lussac cuando se le comprime ó se dilata. Una misma fórmula se aplica á los vapores no saturados y á los gases cuando se quieren observar las variaciones que los volúmenes de entrambos experimentan por el cambio de temperatura y de presión. Pero es fácil pasar del vapor no saturado al que lo está, variando estas condiciones, y entonces se observa que hasta cierto límite el vapor se conduce como un gas, y después presenta con relación á estos grandes diferencias. A cierta temperatura ó bajo determinada presión comienza el vapor á estar saturado, parte se condensa bajo la forma líquida y el resto alcanza una fuerza elástica máxima que no varía ni con la presión ni con la temperatura, en tanto el vapor se halle en aquel estado.

El estudio de estas propiedades ha inclinado á los físicos á considerar á los gases como una clase de vapores muy distantes, en las ordinarias condiciones de temperatura y presión, de aquella fuerza elástica máxima que marca ó señala el límite de su tránsito á la forma líquida, y les ha señalado á la vez los medios que podían emplearse para obtener su rápida liquidación. El descenso de la temperatura y el aumento de las presiones dió en este sentido felices resultados y por su acción combinada lograron liquidarse buen número de gases, entre ellos el cloro, ácido clorhídrico, amoniaco, gas sulfuroso, anhídrido carbónico, etc. Sin embargo, ni la cuestión estaba por completo estudiada, ni el problema resuelto. Los gases hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, formeno, óxido de carbono y óxido nítrico resistían hasta hace poco á las más bajas temperaturas y fuertes presiones sin cambiar de estado, y esta circunstancia les valió el nombre de gases permanentes. Muchos esfuerzos han verificado los físicos durante largos años para demostrar la injusticia de semejante calificación reduciendo estos cuerpos á la forma líquida, y si bien el problema se resolvió felizmente en el de 1877, tiempo atrás venía preparándose tan magnífico resultado por las importantísimas investigaciones que vamos á reseñar brevemente. En 1822 observó Gagniard de la Tour que calentando á 360° un tubo de vidrio, de paredes resistentes, lleno en su cuarta parte de agua, y cerrado á la lámpara, desaparecía el líquido por completo y el vapor producido ocupaba sólo cuatro veces el volumen correspondiente al agua; el éter, el alcohol y otras sustancias presentan en condiciones análogas el mismo fenómeno, y en todos estos

casos, al enfriarse el tubo paulatinamente, llega un instante, en que aparece opaco y lleno de una nube, que poco á poco se condensa á la vez que se marca mejor la superficie libre del líquido. En tales condiciones se comienza por un gas y se acaba en un líquido, sin que pueda señalarse tránsito brusco alguno de una forma á otra, sino por el contrario, la misma gradación de cambios imperceptibles que corresponde al estado pastoso. La apariencia nebulosa, que ofrecen los gases en el experimento anterior, corresponde para cada uno de ellos á una temperatura fija, á la que Andrews dió el nombre de *punto crítico*, y sobre la cual no se les puede liquidar por sólo el aumento de la presión. Andrews estudió detenidamente antes de llegar á tan precioso resultado, la compresión del anhídrido carbónico á diferentes temperaturas, empleando un tubo de vidrio grueso y resistente, cerrado por un extremo y dentro del cual se introducía el volumen de gas que mediante un índice movable de mercurio se había de comprimir. Este tubo se colocaba dentro de otro de cobre lleno de agua, por el intermedio de cuyo líquido transmitíanse las presiones necesarias para el experimento. De este modo se vió que á temperaturas inferiores á $30^{\circ},92$ el anhídrido carbónico se liquida, necesitándose para ello una presión tanto menor cuanto más baja sea la temperatura, pero sobre ese límite puede comprimirse el gas á presiones enormes, reducir su volumen á $\frac{1}{500}$ del primitivo, sin que aparezca el menor signo de liquidación. Este hecho que el anhídrido carbónico pone de manifiesto se observa de igual manera en todos los gases, y á cada uno corresponde una temperatura crítica, cuyo exacto conocimiento explica perfectamente la mayor ó menor facilidad de su liquidación.

Para los llamados permanentes es el punto crítico muy inferior á las más bajas temperaturas que hasta ahora han podido conseguirse, y por eso no se les ha liquidado hasta que apelando á un nuevo recurso fué posible alcanzar aquel notable descenso de temperatura. Los trabajos realizados por Cailletet y Pictet á fines del año 1877, que de tan feliz manera han resuelto la cuestión, presentan un rasgo común al que se debe la originalidad y éxito de tales investigaciones y que nunca se había empleado hasta su época. La expansión súbita de los gases desde una presión considerable á la atmosférica fué el recurso que sirvió á entrambos físicos para colocar á aquellos cuerpos á temperaturas inferiores á su punto crítico, y en condiciones, por lo tanto, de posible liquidación. Sabido es que, en tales casos, el trabajo realizado por la masa gaseosa se verifica á expensas de su propia temperatura, y al descender ésta bajo del punto crítico, se acusa el cambio de estado por la niebla más ó menos espesa que aparece en el aparato de Cailletet, ó por el chorro líquido que mana del tubo de cobre en el que comprimía Pictet los gases para sus experimentos.

El aparato usado por Cailletet es notable por su sencillez, y muy á propósito para las demostraciones experimentales en las cátedras. Redúcese en su parte esencial á un tubo de vidrio cerrado por su extremo superior y semejante al que empleó Andrews para el estudio del punto crítico. Dentro del tubo se alojan sobre mercurio los gases cuya liquidación quiera observarse, y por medio de una prensa hidráulica muy potente trasmítense á aquel líquido las presiones necesarias para el experimento. La expansión se consigue abriendo rápidamente la llave de la prensa hidráulica, y entonces puede notarse el cambio de estado por la niebla más ó menos intensa que pone opaco el tubo y que desaparece al cabo de poco tiempo.

Pictet realizó sus investigaciones en mayor escala, valiéndose de aparatos muy costosos y de difícil y delicada instalación. Por esto los experimentos practicados por tan distinguido físico no pueden ser reproducidos ni en las cátedras ni en los laboratorios, pero siempre quedarán como clásicos en la historia de la ciencia, á la vez que constituyen el timbre más honroso de gloria para su sabio autor. A cinco condiciones esenciales redujo éste las que deben reunirse en la disposición mecánica adoptada para liquidar los gases permanentes, y son :

- 1.^a Trabajar sobre un gas absolutamente puro.
- 2.^a Disponer de una compresión metódica del gas, alcanzar presiones enérgicas y medirlas con exactitud.
- 3.^a Disponer de las más bajas temperaturas que sea posible y mantenerlas constantes por una sustracción continua de calor.
- 4.^a Disponer de una superficie grande de condensación sometida á esas bajas temperaturas
- y 5.^a Utilizar la expansión de los gases desde la presión considerable á que se hallen comprimidos hasta la atmosférica, para que añadiéndose á los medios anteriores determine la liquidación ¹.

Todas estas circunstancias se cumplen admirablemente en el ingenioso aparato de Pictet, que se reduce en su parte esencial á un tubo de cobre muy resistente, en donde se comprime el gas, y que está rodeado de anhídrido carbónico líquido, cuya temperatura desciende hasta el punto de solidificarse por efecto de la rápida evaporación que determina un sistema de bombas aspirantes enlazadas con el tubo que le contiene. La liquidación del gas carbónico se consigue en otra parte del aparato por medio de la rápida evaporación del anhídrido sulfuroso líquido. De suerte que dos circulaciones continuas á través de mecanismos muy análogos se hallan establecidas en el aparato ideado por Pictet, una de anhídrido sulfuroso, que determina la liquidación del carbónico, y otra de

¹ *Mémoire sur la liquéfaction de l'oxygène, la liquéfaction et la solidification de l'hydrogène, et sur les théories des changements des corps, par M. Raoult Pictet. — Genève. — 1878.*

este último gas procedente de la rápida evaporación de su líquido y capaz de producir un descenso de temperatura de 120° y hasta de 140° bajo 0. A los gases sometidos á esta temperatura y á una presión que puede ser de 500 ó más atmósferas, se les da salida en el momento oportuno por la llave que lleva el tubo de cobre en el que se les comprime; entonces se realiza su expansión brusca y atravesando por efecto de ella el punto crítico, cambian de estado saliendo bajo la forma de chorros líquidos del aparato. De este modo se ha podido liquidar el oxígeno y solidificar, según todas las probabilidades, el hidrógeno, que presenta la propiedad notable de producir un ruido semejante al de la granalla metálica al caer líquido sobre el pavimento de piedra del laboratorio ¹.

A consecuencia de los importantes trabajos de que acabamos de dar ligera idea, hállase asentada hoy sobre sólidas bases la teoría de la continuidad de los tres estados de agregación de la materia, que no pueden considerarse como formas aisladas y sin género alguno de enlace, sino que por el contrario guardan entre sí íntimas conexiones, dependiendo únicamente de algunas circunstancias que pueden concurrir en todos los cuerpos sin otro límite que el señalado por las condiciones de su estabilidad química.

Pero no todas las formas que puede afectar la materia tienen igual importancia para el químico, y por eso su atención se fija más particularmente en la sólida y gaseosa, eslabones extremos de la larga cadena con que puede representarse la serie de cambios de estado. Por la primera halla el químico un medio seguro para el conocimiento de los cuerpos, pues el carácter morfológico es en muchos casos uno de los datos más exactos para juzgar de la composición química y pureza de las sustancias; y mediante el estudio de la forma gaseosa, le es permitido elevarse á consideraciones especulativas, que arrancando de la sólida base de la experiencia, puedan conducirle al establecimiento del concepto verdadero de la molécula y del átomo, base de todas las doctrinas químicas modernas. Del estado gaseoso nos ocuparemos en algunas de las lecciones sucesivas, pues sólo cumple ahora á nuestro propósito el tratar de la forma sólida bajo el punto de vista que pueda interesar al químico.

Aunque semejantes todos los cuerpos sólidos en sus apariencias exteriores cuando se les examina de un modo superficial, ofrecen, sin embargo, diferencias muy profundas al ser objeto de una inspección más atenta, y pueden agruparse por ella en dos secciones, la de cuerpos *amorfos* y de

¹ Trabajos recientes publicados por M. S. Wroblewski sobre este particular, demuestran que la liquidación del oxígeno en grandes cantidades es ya hoy factible y hasta se ha llegado á medir el descenso de temperatura producido por su rápida ebullición, calculándole aproximadamente en -136°. Wroblewski emplea el oxígeno líquido hirviendo como mezcla frigente, y con ella ha podido solidificar el nitrógeno que ofrece el aspecto de nieve constituida por cristales bastante grandes.

cuerpos *crystalinos*. Estas dos modificaciones del estado sólido dependen de la colocación especial de las últimas partículas que las constituyen, y á su conocimiento se puede llegar mejor, en muchos casos, por el estudio de las propiedades físicas del cuerpo, que no por el de su forma externa, debida á veces á causas accidentales. El estado amorfo es el representante de la homogeneidad más perfecta dentro de la forma sólida, y por esto ofrece las mismas propiedades en todas direcciones cuando se estudia la propagación del calor y de la luz al través de su masa. Es el estado propio de los cuerpos sólidos que no tienen tendencia á la cristalización, y por esto se presenta especialmente en aquellos que son capaces al solidificarse de pasar por el estado pastoso. El vidrio, el anhídrido arsenioso vítreo, la sílice fundida y solidificada y otras sustancias, son ejemplos de la modificación amorfa. Distínguese, por el contrario, el estado cristalino por la agrupación especial de sus últimas partículas, que al orientarse según ciertas direcciones, destruyen la homogeneidad característica del estado amorfo y no permiten que el calor ni la luz se propaguen de igual manera en todos sentidos al través de su masa. Además de esto, las superficies de fractura son siempre planas en las sustancias cristalinas, no concavadas como las de los cuerpos amorfos, y es posible en algunos casos llegar por la *exfoliación*, es decir, levantando capas sucesivas en ciertas direcciones, á la forma primitiva del cristal. En la mayor parte de los casos, es la forma externa de los sólidos cristalinos, poliédrica y regular; forma que sólo presentan las sustancias amorfas por efecto del arte.

El trabajo interno en cuya virtud se orientan las últimas partículas de un cuerpo para dar origen á la forma cristalina se llama *cristalización*, y los sólidos poliédricos que resultan reciben el nombre de *crisales*. Por grande que sea la tendencia de un cuerpo á cristalizar, sólo puede realizarlo cuando se reúnen condiciones determinadas, capaces de permitir el libre movimiento de las partículas de que suponemos formada su masa. Por esto en el tránsito de un cuerpo del estado líquido ó gaseoso al sólido, es cuando se verifica de ordinario la cristalización, y es la forma flúida la más á propósito para determinarla por el libre movimiento que permite á las partículas que constituyen los cuerpos. A pesar de esto puede realizarse el trabajo de la cristalización en el seno de una sustancia sólida, y buen ejemplo de ello ofrece el anhídrido arsenioso vítreo amorfo al transformarse en la modificación porcelánica cristalina; el fenómeno se realiza en tales casos con mucha lentitud, pero de una manera continua y progresiva, como puede observarse también en el cambio que experimenta el hierro fibroso al pasar á la estructura cristalina por efecto de los choques ó de la trepidación mecánica.

La forma flúida que deben tener los cuerpos para cristalizar, puede

conseguirse de dos maneras: por vía seca ó por vía húmeda. En el primer caso fundiendo ó sublimando los cuerpos, y en el segundo por su disolución en vehículos apropiados.

Fusión.— El tránsito de un cuerpo de sólido á líquido por efecto del calor y su enfriamiento lento durante la transformación inversa, constituye el medio más adecuado para conseguir en algunas sustancias su fácil cristalización. Pero según los casos, pueden ser los cristales confusos ó bien definidos. Las condiciones de espacio, tiempo y reposo, que de ordinario se aconsejan para el buen éxito de las cristalizaciones por vía húmeda, deben cumplirse también en la ocasión presente, y es muy importante para llenar la primera que se sorprenda y termine el fenómeno después de la formación de los grandes cristales adheridos á las paredes de la vasija. Se consigue esto vertiendo el exceso del líquido por uno de los dos agujeros que se hacen con un hierro candente en la costra sólida de la masa, pero el momento oportuno de ejecutar esta operación no puede sujetarse á reglas fijas y debe ser apreciado únicamente por la habilidad y experiencia del operador. De este modo se obtienen las magníficas geodas de azufre y bismuto que suelen presentarse de ordinario en los cursos de química.

En otros casos no basta enfriar el cuerpo después de fundido para conseguir la cristalización, porque puede descender la temperatura bajo el punto en que aquel se funda sin que el cambio de estado se realice. Para determinar el tránsito á la forma sólida en estos casos llamados de *sobrefusión*, es suficiente el contacto de la más pequeña partícula cristalizada de la misma sustancia que presenta el fenómeno, para que sirviendo de centro de orientación, provoque el agrupamiento cristalino de toda la masa. El azufre, que funde á 114° , puede mantenerse líquido, si se le enfría lentamente, hasta la temperatura de 80° , pero echando entonces sobre él una partícula de azufre cristalizado, toda la masa se solidifica subiendo la temperatura hasta el punto que corresponde á su fusión. Es notable en estos casos la especial influencia que ejerce en el resultado del fenómeno la forma cristalina de la partícula que le provoca, cuando es el cuerpo susceptible de afectar formas correspondientes á sistemas cristalinos distintos. Con el azufre pueden obtenerse octaedros ó prismas según que la partícula empleada sea de una ú otra forma. Pero influye también la temperatura en estos casos, porque el mismo azufre en sobrefusión da octaedros bastante voluminosos hacia 90° . El fenómeno de la sobrefusión se prolonga á veces hasta temperaturas sumamente bajas cuando toman los cuerpos la forma globular. El fósforo que funde á 44° puede conservarse líquido hasta cerca de 5° , y gotas de agua que estén suspendidas en un líquido de su misma densidad con el cual no puedan mezclarse, sólo se congelan á temperaturas comprendidas entre -4° y -20° . El

contacto de un cuerpo sólido y en especial de un fragmento de hielo, provoca rápidamente la solidificación de su masa.

Sublimación. El tránsito directo de un cuerpo del estado sólido al gaseoso, y su condensación inmediata bajo la primera forma, constituyen la sublimación, que sirve muy bien para determinar en algunas sustancias el agrupamiento cristalino de su masa. En los cuerpos que tienen una tensión de vapor algo marcada á temperaturas próximas á su punto de fusión, es en los que se presenta este caracter, y mediante disposiciones adecuadas se obtienen en algunos casos cristales grandes y bien terminados. Para esto es necesario que el fenómeno se realice á la temperatura más baja posible y con toda lentitud, evitándose además que las paredes del recinto sobre las que se fijan los cristales adquieran la temperatura de fusión de la sustancia sublimada. Esto se consigue enfriándolas convenientemente, á veces con solo la renovación del aire, para evitar que se acumule el calor producido por el acto de la condensación. Las disposiciones usadas para obtener cristales por este medio son muy diversas y dependen especialmente de la cantidad y propiedades de la sustancia empleada. No consideramos por esto oportuno el entrar en su descripción, que puede estudiarse en cada caso particular y que en nada altera las condiciones generales del fenómeno.

Hay sustancias que no pueden pasar directamente del estado sólido al gaseoso, pero que son susceptibles, sin embargo, de sublimarse cuando se las calienta á temperatura bastante elevada en la corriente de un gas. En muchos casos, parece realizarse el fenómeno bajo condiciones puramente físicas, pero en otros debe influir la disociación notablemente determinando hasta cierto punto los resultados. El ejemplo del selenio y del telurio que pueden cristalizar por sublimación cuando se les calienta en una corriente de hidrógeno, parece hallarse en este último caso, y es muy probable que la disociación de sus compuestos hidrogenados sea la causa real y efectiva de los depósitos cristalinos que se observan.

La sublimación indirecta tiene, sin embargo, lugar en otros casos, y se verifica con frecuencia al separarse de una combinación gaseosa, por efecto de su destrucción, uno cualquiera de sus elementos capaz de afectar la forma sólida. Así sucede con el silicio, cuyo cloruro volátil puede ser destruído al rojo por el hierro ó el aluminio, depositándose el silicio en cristales como pudiera hacerlo por su directa sublimación. De la misma manera es fácil preparar artificialmente sustancias que se encuentran cristalizadas en la naturaleza, y entre ellas alguna de las combinaciones de la alúmina y el cuarzo como sucede con la estaurotida. Haciendo pasar á través de un tubo calentado al rojo y lleno de capas alternativas de cuarzo y alúmina, una corriente de fluoruro de silicio, éste sale íntegramente del aparato sin sufrir aparente descomposición cuando la última

capa por que atraviesa es de sílice, pero la masa total queda convertida en silicato de alúmina (estaurotida). Esta transformación sólo puede explicarse por una sucesiva serie de descomposiciones experimentadas por la sustancia gaseosa que se emplea, que se convierte al contacto de las capas de alúmina en fluoruro de aluminio y sílice, y la primera de estas dos sustancias en fluoruro de silicio y alúmina cuando atraviesa por aquellas otras que están constituidas por el cuarzo. La sílice y la alúmina así formadas, se unen con el resto de la masa, que no ha sufrido descomposición, y engendran de este modo la estaurotida.

Otro procedimiento no menos notable, que se aplica á la reproducción artificial de los óxidos cristalinos, fué descubierto por el ilustre químico francés, H. Sainte Claire Deville, que tanto se ha ocupado de este género de trabajos. Un gran número de óxidos metálicos amorfos se descomponen á elevada temperatura por una corriente de gas clorhídrico, y los productos resultantes, cloruros volátiles y vapor de agua, reaccionan después para formar los óxidos cristalizados, regenerando de nuevo el clorido hídrico. Este último cuerpo parece que no sufre alteración ninguna, pero se debe, sin embargo, á su especial influencia el éxito del fenómeno.

También el fluoruro de aluminio y el ácido bórico pueden reaccionar á temperaturas muy elevadas, originando cristales de corindon incoloro, ó más ó menos coloreado, cuando se añaden al primer gas algunas burbujas de fluoruro de cromo.

Todos estos procedimientos y algunos otros se han aplicado á la reproducción artificial de cristales naturales y piedras preciosas, y demuestran el poderoso recurso que ofrece la sublimación indirecta para aquellas sustancias que son refractarias á las temperaturas más elevadas.

Disolución.— El tránsito de un cuerpo de sólido á líquido por la influencia de un disolvente que no obre químicamente sobre él, constituye el procedimiento más general de cuantos se aplican á la cristalización de las especies químicas. Un líquido á una temperatura dada, sólo puede disolver cierta cantidad de sustancia, que se determina por el coeficiente de solubilidad de esta última y que crece ó disminuye, por consiguiente, con las variaciones de temperatura. Cuando un líquido ha disuelto la cantidad de sustancia que corresponde al coeficiente propio de su temperatura, se dice que está saturado, y si se le enfría, en tales condiciones, una parte del cuerpo disuelto se deposita bajo el estado sólido, y frecuentemente con forma cristalina. El enfriamiento, pues, de las disoluciones saturadas, puede aplicarse muy bien á la cristalización de los cuerpos. Pero también la sustracción de parte del disolvente, que es otro de los factores importantes del fenómeno, produce idénticos resulta-

dos, y por eso se combinan de ordinario ambas causas para determinar la cristalización. Si el enfriamiento es muy rápido ó la evaporación del disolvente considerable, los cristales formados son pequeños y frecuentemente mal definidos, y por eso para las buenas cristalizaciones se conduce el fenómeno con suma lentitud, cuidando además de llenar las condiciones de espacio, tiempo y reposo tan necesarias para la producción de grandes cristales. El engrosamiento de éstos se consigue á menudo con el empleo de un buen núcleo que se suspende dentro de la disolución saturada y en tanto ésta se concentra por la evaporación espontánea, ó bien en espacio confinado sobre ácido sulfúrico. La preparación de buenos y grandes cristales de las especies químicas inorgánicas y orgánicas es de suma importancia para los estudios cristalográficos, y contribuye también mucho á fijar claramente el caracter morfológico de los cuerpos ¹.

Por el enfriamiento ó concentración de las disoluciones saturadas no siempre se deposita la cantidad de sustancia que corresponde á la diferencia de temperatura ó de volumen del disolvente, sino que, por el contrario, en algunos casos permanece el líquido claro sin el menor indicio de cristalización. Cuando esto sucede, se dice que la disolución está *sobresaturada*, porque contiene, en efecto, una cantidad de sustancia superior á la que corresponde al coeficiente propio de su temperatura, y el exceso de la materia sólida disuelta puede depositarse por efecto de diversas causas, algunas muy análogas á las que contribuyen al término de los fenómenos de sobrefusión. La que más de ordinario determina el fenómeno es la presencia en el líquido sobresaturado de una partícula cristalina del cuerpo disuelto, que sirve como de centro de orientación al rededor del cual se fijan nuevas capas de materia sólida. El fenómeno se realiza con notable elevación de temperatura, que se hace sensible muchas veces al contacto de la mano. Algunas sales que tienen bastante agua de cristalización pueden emplearse muy bien para demostrar estos hechos, y entre ellas ofrece particular ventaja el thiosulfato sódico (antes hiposulfito), que al experimentar la fusión acuosa se disuelve en su agua de cristalización, quedando convertido después por el enfriamiento en disolución sobresaturada. Si en el líquido así obtenido se echa una pequeña partícula cristalina de la misma sal, inmediatamente se solidifica, y á la vez se eleva mucho la temperatura. Con el sulfato sódico cristalizado se pueden observar también los mismos hechos, y hasta la especial influencia que ejercen las partículas que flotan en el aire atmosférico para determinar la cristalización de sus disoluciones sobresaturadas. Sólo partículas cristalinas de la sustancia disuelta ó de otra que con ella sea isomorfa y

¹ Como no siempre es fácil preparar en un laboratorio una buena colección de este género, creemos útil recomendar á nuestros lectores las muy acreditadas que facilita la fábrica de productos químicos del Dr. Theodor Schuchardt en Górlitz — Preussisch-S. hiesien.

puéda sustituirse en los cristales, son capaces de poner término á los fenómenos de sobresaturación. La influencia de la naturaleza específica del cristal en estos casos se pone muy de manifiesto empleando disoluciones sobresaturadas de acetato y thiosulfato sódicos, que se mantienen una sobre otra sin mezclarse por efecto de su distinta densidad. Si en el líquido así preparado se echa un cristalito de thiosulfato sódico, éste atraviesa la disolución del acetato que es más ligera sin producir en ella fenómeno alguno, pero al ponerse en contacto de la de su propia sal, determina en seguida la cristalización. La del acetato se consigue añadiendo después un pequeño cristal de su misma sustancia. Un tubo ancho de ensayo sirve muy bien para practicar este experimento, y después de solidificarse entrambas disoluciones, se le puede volver á repetir fundiéndolas de nuevo con cuidado para evitar que se mezclen. Otros experimentos análogos pueden efectuarse con diversas disoluciones salinas, pero bastan los indicados para confirmar el caracter común que presentan todos los fenómenos de sobresaturación.

El estudio detenido de las formas cristalinas que pueden afectar las especies químicas, ya sean naturales ó artificiales, constituye el objeto de la *cristalografía*; pero como el caracter morfológico es de gran importancia para el reconocimiento de muchas sustancias y permite además juzgar acertadamente de su pureza, hallándose á la vez relacionado con la composición química, creemos necesario exponer aquí, por vía de apéndice, unas breves nociones cristalográficas, que permitan dar idea de las principales formas típicas y derivadas, así como de su especial nomenclatura y notación.

Por numerosas que sean las formas externas que ofrecen las sustancias cristalizadas son muy pocas las fundamentales á que puede reducirse la agrupación especial de sus últimas partículas. Por esto se ha podido simplificar su estudio, y hoy se admiten sólo seis grupos ó sistemas á los que se refieren todas las demás formas, en virtud de las leyes especiales de la derivación. Para clasificar estos sistemas se tiene en cuenta la disposición particular de sus *ejes*, que son líneas rectas ideales cortadas en el centro del cristal y en derredor de las que se agrupan simétricamente las partes que le constituyen. Estos seis sistemas cristalinos son los siguientes:

- 1.º Sistema regular, cúbico ó teseral.
- 2.º » cuadrático ó tetragonal.
- 3.º » rómbico.
- 4.º » exagonal ó romboédrico.
- 5.º » monoclínico.
- y 6.º » triclínico.

Los tipos correspondientes á estos seis sistemas cristalinos, y lo mismo las formas que de ellos pueden derivarse, se designan mediante la

notación paramétrica, es decir, fijando la posición de cada cara del cristal por la distancia al centro de sus puntos de intersección con los ejes. Esta distancia recibe el nombre de *parámetro* y con ella se fija la situación de las caras lo mismo que en Geometría analítica la de un plano, sirviendo los ejes del cristal de ejes de coordenadas en este caso. Cuando los tres ejes son iguales como sucede en el sistema regular ó cúbico se designan con una sola letra, por ejemplo, a (fig. 1). Si una cara les corta á todos á igual distancia la relación de sus parámetros quedará expresada por $a:a:a$; tal sucede en el octaedro. Si un eje es paralelo á una cara la cortará en el infinito y su parámetro se representará por ∞a ; esto sucede en el dodecaedro romboidal, cuyas caras pueden representarse por la relación $a:a:\infty a$; si dos ejes son paralelos á una cara la relación paramétrica será de $a:\infty a:\infty a$, que es la que corresponde al cubo. Esta relación se simplifica cuando todas las caras son cortadas á la misma distancia por los ejes, y la notación del cristal queda reducida entonces á la de una sola cara. En los ejemplos anteriores designando por O cada cara, el octaedro se representará por O , el dodecaedro romboidal por ∞O y el cubo por $\infty O \infty$. Si la distancia á que están cortados los ejes es diferente, la relación de parámetros se representa por $a:ma:na$ siendo $a = 1$.

Para todos los sistemas cristalinos á excepción del exagonal se admiten tres ejes y por esto se les da el nombre de *trimétricos*; para el sistema exagonal ó romboédrico parece más conveniente admitir cuatro y por esta razón se le llama *tetramétrico*. Los ejes de los sistemas trimétricos se pueden cortar en ángulo recto ó agudo, en el primer caso se denominan los sistemas *ortogonales* y en el segundo *clinoédricos*. El sistema regular, el cuadrático y el rómbico pertenecen á los primeros, y el monoclinico y triclinico á los segundos.

La acción especial que las sustancias transparentes ejercen sobre los rayos luminosos que las atraviesan ha permitido distinguir en otro caso los cuerpos amorfos de los cristalizados, y sirve también en la ocasión presente para establecer notables diferencias entre los cristales que pertenecen á los seis sistemas admitidos. El regular ó cúbico, que tiene la misma homogeneidad en todas direcciones que los cuerpos amorfos, ofrece como estos la refracción sencilla; los demás sistemas la presentan doble, con un solo eje de refracción sencilla como en el cuadrático y exagonal que se llaman *unidáxicos*, ó con dos como en el rómbico, monoclinico y triclinico, que reciben el nombre de *bidáxicos*.

1.º *Sistema regular ó cúbico*.— Este sistema llamado también monométrico se distingue por la igualdad de sus tres ejes que son ortogonales (fig. 1). Y comprende las formas sencillas que se expresan á continuación:

1.^a El octaedro (fig. 2) cuya relación paramétrica es de $a:a:a$ y que se expresa más brevemente por O .

2.^a El cubo ó exaedro (fig. 3) representado por $a:\infty a:\infty a$ ó por $\infty O\infty$.

3.^a El dodecaedro romboidal (fig. 4) cuyas caras tienen la expresión de $a:a:\infty a$ y más brevemente de ∞O .

4.^a El triakisoctaedro ú octotriedro (fig. 5), sólido de veinticuatro



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

caras que se representan por la relación $a:a:ma$. El coeficiente m puede tener diversos valores y á ellos corresponden otros tantos octotriedros.

5.^a El icositetraedro ó trapezoedro, sólido también de veinticuatro caras (fig. 6) y cuya relación paramétrica es de $a:ma:ma$. Como en el caso anterior m puede tener diferentes valores, y á ellos corresponden otros tantos cristales. Para $m = 2$ se tiene la forma común del granate y para $m = 5$ la de la sal amoniaco.

6.^a El tetrakisexaedro denominado también exatetraedro ó cubo pi-

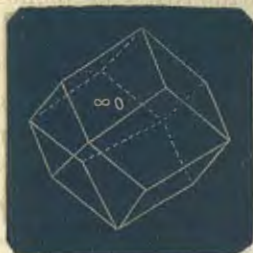


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

ramidado (fig. 7); su relación paramétrica es de $a:ma:\infty a$ y para $m = 2$ se puede representar brevemente por $2O\infty$.

Y 7.^a El exa octaedro (fig. 8) sólido de cuarenta y ocho caras y cuya relación de parametros es de $a:ma:na$.

Algunas de estas formas sencillas hállanse á veces reunidas en un solo cristal originando las asociaciones que se observan en algunas espe-

cies. La figura 9 representa la asociación del cubo-octaedro propia de los alumbres, y la 10 la del cubo, octaedro y dodecaedro que se presenta en la galena.

Al modificarse con arreglo á las leyes de simetría las partes de un cristal, á medida que varían los parámetros de sus caras, puede ser el cambio total como en los ejemplos anteriores ó parcial y reducido sólo á la mitad ó el cuarto de las modificaciones posibles. Las formas que resul-



Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 9.

tan en el primer caso se llaman *holoédricas*, y *hemiédricas* ó *tetartoédricas* las del segundo. Las hemiedrias más comunes del sistema regular son el tetraedro y el dodecaedro pentagonal que representan las figuras 11 y 12.

2.º *Sistema cuadrático ó tetragonal*.—Este sistema tiene los ejes ortogonales, uno principal y dos secundarios iguales. Las dimensiones del primero pueden variar y así se representa en la figura 13 por cc ó $c'c'$. La relación $c : a$ es fija ó determinada para todo cuerpo perteneciente al



Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.

sistema, pero no racional como sucede en las formas que corresponden al anterior. Entendiendo por forma primitiva la que permite una derivación más sencilla de todas las demás, la correspondiente al sistema cuadrático es el octaedro de base cuadrada representado en la figura 14; cuya relación paramétrica es de $a : a : c$ ó brevemente P . Para $c < a$ resultan octaedros obtusos y agudos en el caso contrario.

En estos octaedros de primer orden los extremos de los ejes concurren

á los ángulos del cristal, pero en otros á la mitad de las caras que son paralelas á un eje secundario; estos últimos se llaman de segundo orden y tienen por expresión $a : \infty a : c$; la figura 15 es una combinación de entrambos que se presenta en el sulfato de níquel. Cuando las caras laterales del octaedro primitivo se hacen paralelas al eje principal resultan dos prismas de base cuadrada, cuyas relaciones paramétricas se expresan por



Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 15.

$a : a : \infty c$ para el de primer orden, y por $a : \infty a : \infty c$ para el de segundo orden. Estas formas se toman por algunos como tipos del sistema, y es muy frecuente verlas asociadas en la naturaleza á las anteriores constituyendo los prismas con apuntamientos piramidales que presenta el zircón y el acetato cúprico cálcico. La figura 16 representa una de estas asociaciones. También es notable entre las formas que al sistema tetragonal corresponden la propia de la leucita que es la de un trapezodrö que se



Fig. 16.



Fig. 17.



Fig. 18.

confundió durante mucho tiempo con los derivados del sistema cúbico. La hemiedria del octaedro da los esfenoides tetragonales, que se combinan á veces con los prismas, como sucede en los sulfatos de zinc y de magnesio.

3.º *Sistema rómbico*.—En este sistema son los ejes ortogonales, pero todos desiguales (fig. 17). Tomando uno cualquiera por principal, los dos secundarios que resultan se distinguen con los nombres de braqui-

diagonal el más corto y macrodiagonal el más largo. Para cada sustancia existe una relación determinada entre sus ejes fundamentales, que se deduce de la medición de los ángulos del cristal y es para el azufre $a : b : c = 0.811 : 1 : 1.898$ y para el nitro $0.584 : 1 : 0.703$. La forma fundamental es el octaedro de base rómbica, ó doble pirámide que representá la figura 18. La relación paramétrica de sus caras es de $a : b : c$ ó brevemente P ; pueden resultar también de esta forma otras dobles pirámides secundarias, que se representan colocando sobre la letra P los signos $-$ ó \smile , según que haya variado la macro ó la braquidiagonal. La variación de este cambio se expresa detrás de P y la del eje principal delante. Así con la expresión $3\bar{P}2$ se representa una forma cuyas caras partiendo de la distancia b sobre la macrodiagonal cortan al eje principal á la distancia $3c$ y á la braquidiagonal á la distancia $2a$ del punto medio.

Las caras de este sistema pueden ser paralelas en la dirección de cual-



Fig. 19.



Fig. 20.



Fig. 21.

quier eje y originan entonces los prismas rómbicos que toman algunos por forma típica del grupo y que se representan por ∞P , $\infty\bar{P}$ ó $\infty\tilde{P}$, según que el paralelismo de las caras se refiere al eje principal ó á los secundarios (macro y braquidiagonal). La figura 19 representa una combinación de pirámides y prismas propia del azufre cristalizado.

4.º *Sistema exagonal ó romboédrico.*—En este sistema se admiten cuatro ejes (fig. 20), tres secundarios iguales que se cortan en ángulos de 60° en un mismo plano y uno principal perpendicular á aquellos y de longitud variable. La forma tipo es la de una doble pirámide exagonal, que resulta uniendo los extremos de las rectas en la figura 20 y cuya relación paramétrica es de $a : a : \infty a : c$ ó brevemente P . Si el eje principal es más largo que los secundarios las pirámides serán agudas, y obtusas en el caso opuesto. Suponiendo el eje principal prolongado hasta el infinito, las caras de la pirámide primitiva tendrán por expresión ∞P y resultará un prisma exagonal. Las formas holoédricas del sistema se presentan rara vez aisladas en la naturaleza, pero originan varias combinaciones y entre ellas la de la figura 21 que es propia del cuarzo ó cristal de roca.

Las hemiedrias son por el contrario muy numerosas é interesantes, en especial el romboedro (fig. 22) que procede del desarrollo alternativo de seis de las doce caras de la doble pirámide exagonal, y se designa por $\frac{P}{2}$ ó R . Esta forma es la que toman algunos como tipo para el sistema. Otra hemiedria importante es la del escalenoedro que se deriva de la pirámide dodecágona simétrica. Sus aristas laterales tienen la misma disposición que las del romboedro y se puede originar de éste haciendo pasar por ellas planos igualmente inclinados respecto al eje principal. Cristalizan en el sistema exagonal la caliza, el hierro espático, el nitrato sódico, el cuarzo, la turmalina y otras muchas sustancias.

5.º *Sistema monoclinico ó monosimétrico.*— Los ejes son desiguales en este sistema y uno de ellos normal á los otros dos que se cortan en ángulo oblicuo (fig. 23). El eje perpendicular es a y el ángulo oblicuo de los otros dos está representado por β . Por lo común se forman los cristales en la dirección de uno de estos ejes y el c se elige de ordinario como

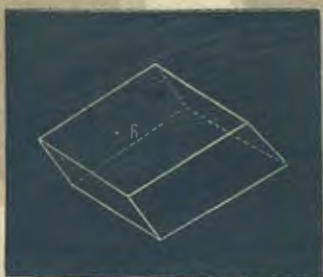


Fig. 22.

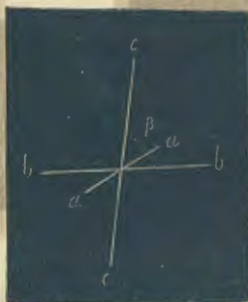


Fig. 23.

principal; á los ejes secundarios a y b se les designa entonces con los nombres de orto y clinodiagonal respectivamente. La forma fundamental es la doble pirámide de la figura 24, cuyas caras son triángulos desiguales que se representan por $+P$ y $-P$. Por las mismas consideraciones que se han hecho en otros casos corresponden también á este sistema prismas representados por ∞P y que se toman á veces por forma típica. Cristalizan en este sistema el acetato sódico, la sacarosa, el sulfato de níquel y potasio, el vitriolo verde y otras sustancias.

6.º *Sistema triclinico ó asimétrico.*— En este sistema los tres ejes son desiguales y se cortan en ángulo oblicuo. Para cada sustancia hay una especial relación de ejes y de ángulos. Muchas de las formas posibles en este sistema se corresponden con las del rómbico, y la colocación de sus cristales es puramente convencional. La figura 25 representa una de las combinaciones propias del sistema y que á veces se ha tomado por tipo. Cristalizan en el sistema triclinico el dicromato potásico, la albita,

el tiosulfato cálcico, el ácido bórico y otras sustancias. La figura 26 indica la forma propia de los cristales del sulfato cúprico.

En la naturaleza pocas veces se presentan los cuerpos con las formas cristalinas completas y bien terminadas. Las caras suelen tener diferente desarrollo y el cristal resulta por esto desfigurado. No obstante, puede determinarse muy bien la forma á que corresponde, porque la situación de las caras respecto á los ejes y los ángulos que forman entre sí permanecen siempre invariables. Para la determinación de estos datos se emplean los goniómetros, especialmente los de reflexión, y uno de los modelos más usado y perfecto en esta clase es el que construye R. Fuess en Berlín según el sistema de Malus y Babinet. Además de este aparato úsanse también hoy en las investigaciones cristalográficas, que han adquirido gran desarrollo, otros varios y entre ellos el universal de Groth



Fig. 24

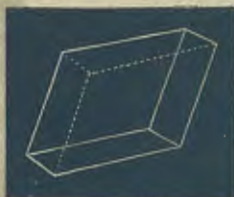


Fig. 25.

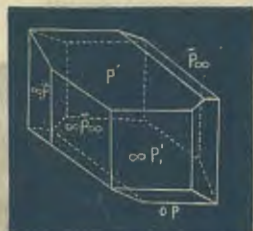


Fig. 26.

que permite á la vez un detenido estudio de los fenómenos de polarización.

La dependencia de la forma cristalina con la composición química de los cuerpos no es tan absoluta como pretendía Hauy y sabido es que sustancias de naturaleza distinta pueden cristalizar en un mismo sistema. A este fenómeno descubierto en 1819 por Mitscherlich se da el nombre de *isomorfismo*, y como sustancias *isomorfas* se comprenden las que teniendo composición química análoga y la misma forma cristalina pueden cristalizar juntas en la mezcla de sus disoluciones dando origen á cristales homogéneos. Los alumbres, los carbonatos de calcio, magnesio, manganeso, hierro y zinc, muchos sulfatos y cloruros pueden citarse como grupos de sustancias isomorfas. En todas ellas se observa el mismo número de átomos ó de grupos atómicos, y que los elementos que varían y pueden reemplazarse mutuamente, son siempre de función química muy análoga. Más adelante tendremos ocasión de sacar partido de estos hechos para la determinación del peso atómico.

No todas las sustancias presentan un solo tipo de cristalización y muchas son capaces de afectar formas correspondientes á sistemas distintos.

A este fenómeno se llama *dimorfismo* ó *polimorfismo*, según que sean dos ó más las formas incompatibles. El azufre es una de las sustancias dimorfas más conocidas; por disolución en el sulfuro de carbono se obtienen octaedros rómbicos correspondientes al tercer sistema, y por fusión agujas prismáticas que pertenecen al monoclinico. También el carbono presenta el dimorfismo en el grafito y diamante, y el carbonato cálcico en sus variedades de espato de Islandia y aragonito. Los cristales de las sustancias dimorfas no sólo se distinguen por su forma exterior sino también por otras propiedades como la dureza, densidad, solubilidad, etc. Además cada una de las formas que ofrecen los cuerpos polimorfos exige condiciones especiales para su producción, en particular de temperatura, como se observa en el azufre prismático que se convierte poco á poco en octaédrico á la temperatura ordinaria. Sin embargo, es posible obtener en una misma disolución sobresaturada, y por lo tanto en condiciones idénticas, cristales correspondientes á formas diversas cuando varía la del nucleo ó partícula cristalina que determina la cristalización. Así lo ha demostrado Gernez con el azufre en disolución sobresaturada en la bencina ó tolueno. Se admite que el dimorfismo es debido á una agrupación distinta de las moléculas en la partícula física cristalina, pero cuando se halla asociado á la alotropía, como sucede en el mismo ejemplo del azufre, debe considerársele como resultado de una alteración más profunda en la estructura atómica del cuerpo.

LECCIÓN III

Densidad: procedimientos que se emplean para determinarla en los cuerpos sólidos y líquidos;— descripción de los métodos del frasco, del voluménmetro de Rüdorff, y de la balancita de densidades de Mohr-Westphal.— Determinación de la densidad de los gases: métodos ordinario y de Bunsen.— Determinación de la densidad de los vapores: métodos de Dumas, de Gay-Lussac y Hofmann, y de V. Meyer, con indicación de los últimos procedimientos ideados para este objeto.

La densidad de los cuerpos ó, lo que es lo mismo, su peso bajo la unidad de volumen, es uno de los datos más interesantes para el químico y cuya determinación tiene que realizar con más frecuencia. Los procedimientos que se emplean para ello varían con el estado y naturaleza de la sustancia, y lo mismo sucede con la unidad adoptada, que para los cuerpos sólidos y líquidos es el agua, en su máximo de densidad, es decir, á la temperatura de 4°C, y para los gaseosos el aire ó el hidrógeno, en las condiciones que se consideran normales para su temperatura y presión.

La determinación del peso específico de los cuerpos exige siempre la fijación prévia de su peso relativo, que se obtiene por medio de la balanza, instrumento muy importante para el químico y de cuyas condiciones de sensibilidad y exactitud depende en gran parte la bondad de sus trabajos. Sin entrar en la teoría del aparato, propia de las obras de física, debemos exponer aquí las condiciones que ha de reunir para los usos á que se destina, y que pueden reducirse á las cinco siguientes: 1.^a La cruz debe pesar lo menos posible. 2.^a Sus brazos deben ser largos, pero de resistencia, para no doblarse por la acción de los pesos. 3.^a El de entrambos brazos debe ser exactamente igual. 4.^a El punto de suspensión de la cruz y los de los platillos que cuelgan de sus extremos deben hallarse en una misma recta; y 5.^a El centro de gravedad de la balanza ha

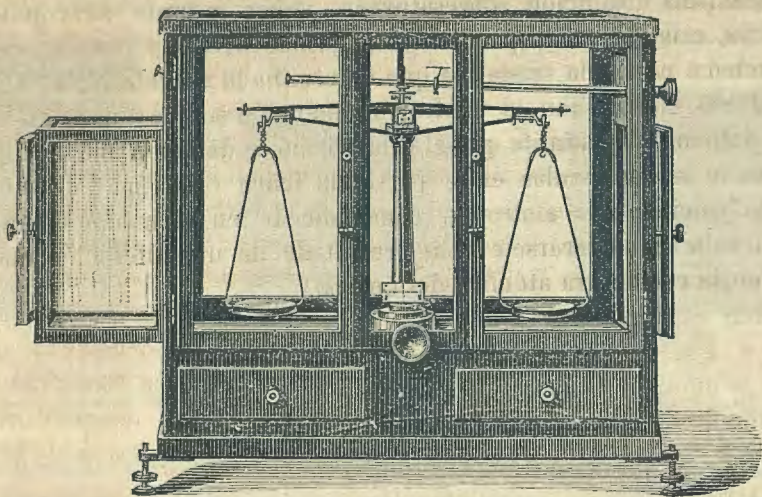


Fig. 27.

de encontrarse bajo del de suspensión, pero lo más próximo posible á este.

Una buena balanza ha de responder á las siguientes pruebas: 1.^a Disparándola y deteniéndola repetidas veces la aguja ha de tomar siempre una posición invariable, que deberá corresponder al cero de la escala, lo mismo cuando los platillos estén solos, que cuando contengan pesos iguales. 2.^a La amplitud de las oscilaciones de la balanza en ambos casos debe disminuir muy lentamente; y 3.^a Cambiando los pesos de uno á otro platillo el equilibrio deberá permanecer inalterable. Las balanzas de precisión que usa el químico aprecian generalmente el 0.1 de miligramo y entre los mecanismos de las que dan mejor resultado hemos de recomendar muy especialmente el de las que construye en Celle (Hannover) G. Westphal. Estas balanzas, de que da una idea la figura 27, ofrecen gran co-

modidad para el trabajo y su sencillo manejo facilita mucho las pesadas sin que pierdan por esto nada de su exactitud ¹.

Para determinar el peso específico ó densidad ² de una sustancia es necesario conocer, primero, el peso relativo de la misma, y después el de un volumen igual al suyo de la unidad adoptada. La relación de estas dos cantidades expresa, pues, el peso específico. Entre los procedimientos que se emplean para su determinación en los cuerpos sólidos, los del frasco y del volumenómetro son los más usados por el químico, y de ellos nos ocuparemos exclusivamente, dejando la descripción de los otros para las obras de física.

Para la determinación por el método del frasco, se averigua primero el peso del cuerpo, que llamaremos π , después se le coloca en uno de los platillos de la balanza y á su lado el frasco lleno de agua destilada y hervida, se pesa y el peso obtenido, que se compondrá del peso del frasco lleno de agua más el de la sustancia, los representaremos por $P + \pi$. Se echa ahora el cuerpo dentro del frasco y se halla de nuevo el peso que será $P' + \pi$. La diferencia de estas dos últimas pesadas representará el peso p de un volumen de agua igual al del cuerpo, y dividiendo en seguida π por p tendremos finalmente la densidad que se busca.

La forma de los frascos empleados es diversa, y la disposición del que lleva termómetro la más ventajosa para una determinación exacta, porque permite hacer fácilmente la corrección de temperatura. Esta corrección es necesaria, si no se toma, como acontece de ordinario, el agua á 4°c, que es la temperatura de su máxima densidad; en tales casos se anota la temperatura t del agua, y siendo δ su coeficiente de dilatación desde 4° á t° , el volumen que á esta última temperatura tiene el peso p , tendrá el de $p(1 + \delta)$ á la de 4°c, y la expresión de la densidad se convertirá en la siguiente $D = \frac{\pi}{p(1 + \delta)}$. La precaución que principalmente exige el método del frasco, es la de evitar que á su superficie interior, ó á la externa del cuerpo sólido cuando se le sumerge en el agua, queden adheridas burbujas de aire, y con este fin se procura su expulsión, ya tocándolas con un alambre de platino ó, lo que es mejor, calentando el frasco ó enrareciendo el aire por medio de la máquina neumática.

Cuando las sustancias cuyo peso específico trate de indagarse sean solubles en el agua, se empleará en vez de esta un líquido que no las di-

¹ En nuestro laboratorio de la facultad de Ciencias poseemos dicha balanza, y los doctores Bonet y Saenz Diez de Madrid, Trémols de Barcelona, Bonilla de Valladolid, y Alonso de Granada, la usan también en sus trabajos, estando todos muy satisfechos de las excelentes condiciones que reúne.

² En riguroso lenguaje científico no es lo mismo *densidad* que *peso específico*; la primera representa la masa y el segundo el peso de la unidad de volumen, pero entrambas nociones se expresan por el mismo número y para el caso presente pueden considerarse sinónimas.

suelva y cuya densidad se conozca. Designando por $\frac{\pi}{p'}$ la relación entre el peso del cuerpo y de un volumen igual del líquido, y por $\frac{p'}{p}$ la densidad de este último, el producto $\frac{\pi}{p'} \times \frac{p'}{p} = \frac{\pi}{p}$ nos dará la densidad buscada.

Para los cuerpos pulverulentos ó que puedan ser alterados por diferentes líquidos, se acude al procedimiento del volumenómetro, que se funda en la determinación exacta del volumen de aire desalojado por el cuerpo. Conocido este volumen se determina fácilmente el peso de otro igual de agua y por consiguiente la densidad. Numerosos y diferentes aparatos se han ideado, partiendo de este principio, por Persez, Say, Leslie, Kopp y Regnault, pero damos entre todos la preferencia al inventado por Rüdorff ¹, que representa la fig. 28. Este aparato se reduce, según puede observarse en el dibujo, á una especie de bureta de Geissler provista de dos depósitos, *n* y *m*, en la parte superior, separados por un pequeño cuello. El segundo de entrambos depósitos es de 40^{cc} de cabida y el primero de 25^{cc}; de la parte lateral de éste arranca un tubo doblado en *U* que hace veces de manómetro. El cuerpo principal de la bureta está formado por la prolongación del depósito cilíndrico *m*, que se continúa en un tubo de 10^{mm} de ancho, terminado en una punta afilada que puede cerrarse mediante la llave *t*. Al extremo superior de la bureta ó al depósito *n* se ajusta á esmeril una especie de caperuza de vidrio provista de la llave *h*, y dentro de este mismo depósito se coloca un tubo abierto por un extremo que sirve para contener las sustancias objeto del experimento. Para realizar éste se echa mercurio en el manómetro hasta la mitad de la escala y en la bureta hasta la señal *s*, colocada en el cuello ó garganta que separa los dos depósitos. Dentro del señalado con la letra *n* se introduce el tubito de vidrio vacío, después se coloca la caperuza con la llave abierta, y bien ajustada aquella se cierra ésta. Durante las manipulaciones anteriores deberá procurarse, abriendo rápidamente la llave *t*, que la punta afilada de la bureta



Fig. 28.

quede llena de mercurio. Dispuestas así las cosas se vierte el metal líquido por la llave *t* hasta conseguir un enrarecimiento en la masa ga-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. XII 1879 — pag. 249.

seosa que corresponda á media atmósfera. Del peso del mercurio vertido se calcula el volumen, y anotada con exactitud la indicación del manómetro y la presión atmosférica se procede á un segundo experimento, colocando dentro de la vasija n el tubito con la sustancia cuya densidad se busca. Se procura en este caso que la indicación del manómetro sea exactamente la misma que en el anterior, y del peso del mercurio vertido se deduce como antes el volumen.

Ahora bien, sean: m la diferencia de altura de los niveles de mercurio en las ramas del tubo manométrico, durante la segunda fase de estos experimentos, b la presión barométrica que puede suponerse constante en el transcurso de todos ellos, v el volumen de la vasija n y de la parte de tubo manométrico que con ella comunica, antes del enrarecimiento, y durante la primera experiencia, v' este mismo volumen en el segundo experimento, q y q' los volúmenes de mercurio vertidos respectivamente en los dos casos, y x el volumen de la seccion del tubo manométrico ocupada por el mercurio durante la segunda fase de entrambos experimentos.

Aplicando la ley de Mariotte, échase de ver fácilmente que la relación entre los volúmenes y las presiones está representada en el primer

experimento por
$$\frac{v}{v + q - x} = \frac{b - m}{b}$$
 y en el segundo por

$$\frac{v'}{v' + q' - x} = \frac{b - m}{b}.$$

De entrambas igualdades se deduce, despejando $v - v'$, y haciendo $b - m = d$, que

$$v - v' = \frac{(q - q') d}{m}$$

$v - v'$ es el volumen del cuerpo que se busca, y facilmente se determina conociendo los valores q , q' , m y b .

Este volumenómetro ¹ ha sido cuidadosamente comprobado por su autor, y tiene la ventaja de ser económico, de facil manejo y de exigir una cantidad de mercurio que apenas llega á un kilogramo.

Para hallar el peso específico de los líquidos, puede emplearse el frasco de densidades ó la balanza de Mohr-Westphal. La determinación con el primero se hace de un modo muy directo, y exige tres pesadas, la del frasco vacío, lleno después del líquido que se examina, y lleno, por último, de agua destilada. De este modo se conocen los pesos de volúmenes iguales de líquido y de agua, y el cociente de entrambos expresará en seguida el peso específico buscado. Debe procurarse que la tempera-

¹ La acreditada casa de Geissler en Bonn facilita este aparato al precio de 22.50 marcos ó sean 28.12 pesetas.

tura de los dos líquidos sea exactamente la misma y que del agua se haya expulsado todo el aire mediante la ebullición.

La práctica del procedimiento exige algunas precauciones, sobre todo cuando se pesa el frasco vacío, que debe estar completamente seco. Esto se consigue calentándolo á una lamparilla de alcohol y aspirando repetidas veces, por medio de un tubo, el aire de su interior. Por fuera se seca bien con un paño limpio y después de frío se pesa. Al manejarlo, lleno de líquido, se le coge siempre por la parte superior del cuello para evitar la dilatación que pudiera producir el calor de la mano. La corrección de temperatura se hace del mismo modo que se ha indicado para los cuerpos sólidos.

También se puede determinar el peso específico de los líquidos partiendo del principio de Arquímedes y hallando la relación que existe en-

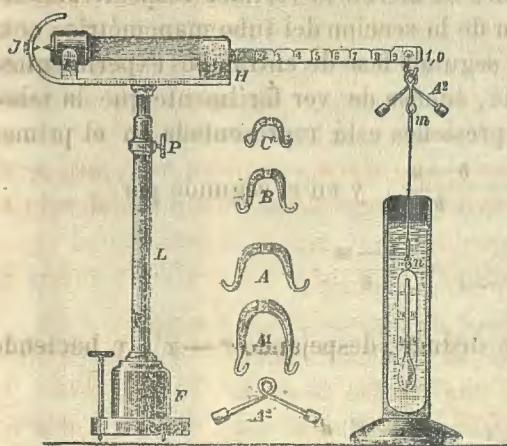


Fig. 29.

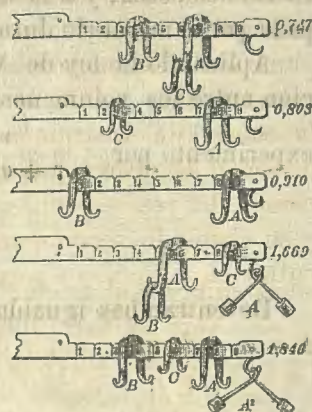


Fig. 30.

tre las pérdidas de peso que un sólido experimenta al sumergirse el mismo volumen en el agua destilada y en el líquido que se investiga. El aparato, fundado en este principio, que permite hoy la rápida determinación del peso específico de los líquidos, es la balancita de densidades de Mohr-Westphal, que representa la figura 29, de uso muy común en los laboratorios. Este instrumento se reduce á una palanca de brazos desiguales provista en el de la izquierda de un contrapeso cilíndrico que lleva una punta cónica que sirve de aguja para la nivelación. Esta se consigue haciendo coincidir la punta citada con la que lleva el arco *J*, que representa la figura. El otro brazo de palanca está dividido en partes iguales por medio de unas muescas ó ranuras á que corresponden los números que aparecen en el dibujo. En su extremo hay un ganchito que sirve para colgar el cuerpo sólido que ha de sumergirse en los líquidos.

Este cuerpo se reduce á un termómetro, suspendido por un alambre fino de platino, que marca al mismo tiempo la temperatura. El hilo metálico es tan fino, que no perjudica á la exactitud de las determinaciones aunque se sumerja porciones algo variables en el líquido. La columna L , que sirve de sostén al aparato, permite fijar la balanza á diferentes alturas por medio del tornillo de presión P . El que va fijo en la base de la columna sirve para la nivelación. Los pesos A , A^1 y A^2 tienen el mismo valor y representan, colocados en las diferentes ranuras de la palanca, décimas; los pesos B y C expresan de la misma manera y respectivamente las centésimas y milésimas. Para proceder á una determinación con el aparato, se cuelga del ganchito el termómetro y se nivela en seguida la palanca, procurando que las puntas cónicas ya indicadas coincidan; para esto sirve el tornillo fijo á la base de la columna. Obtenida la nivelación en el aire, se sumerge el termómetro en el agua destilada, y si el aparato está bien construido, será necesario para restablecer el equilibrio que se suspenda del ganchito el peso A^2 , que corresponderá en este punto á 10 décimas ó un entero, peso específico del agua, que tomamos como unidad. Esta determinación se hace una sola vez para comprobar la bondad del instrumento, y no es necesario repetirla al investigar la densidad de otros líquidos. La figura 30 representa distintas determinaciones del peso específico de líquidos más y menos densos que el agua, y su simple inspección aclara bastante el manejo del aparato y ahorra el entrar en minuciosos pormenores ¹.

Entre las determinaciones de densidad, ninguna es tan interesante para el químico como la de los cuerpos gaseosos y vapores. El estudio de las leyes de la combinación gaseosa por una parte, y por otra la importancia creciente de la hipótesis de Avogadro y Ampère, de que más adelante nos ocuparemos, han contribuido á generalizar esta clase de investigaciones en los laboratorios, y á que se excogiten procedimientos sencillos, de fácil manejo y susceptibles de la aproximación necesaria para las aplicaciones de la química. No exigen los métodos de que esta hace uso la delicada exactitud de las operaciones clásicas de la física, pero permiten, no obstante, determinar el peso molecular de las sustancias que es uno de los usos á que más directamente se aplican.

Lo mismo en este caso que en el de los cuerpos sólidos y líquidos, el peso específico ó densidad representa la relación entre pesos de volúmenes iguales de la sustancia y de la unidad adoptada, que es generalmente el aire y en algunas ocasiones el hidrógeno. Pero como el volumen de un gas depende de la temperatura y presión, es necesario que los dos cuya relación se determina estén en idénticas condiciones, y por esto se han

¹ Estas balanzas, que construye G. Westphal en Celle (Hannover), se venden al precio de 45 marcos igual á 56 ptas. 25 cénts.

tomado puntos fijos de referencia que se consideran como normales y son para la temperatura el de 0° y para la presión el de 0,760.

Para determinar la densidad de los gases se pueden seguir dos procedimientos; uno, el ordinario, aplicable cuando se dispone de bastante cantidad de gas, y otro, el de Bunsen, que sirve muy bien para pequeñas porciones.

Exige el primero el uso de un matraz de unos 300^{cc} de cabida, provisto de un cuello de 20^{cm} de largo por 5 á 6^{mm} de diámetro interior. En la mitad del cuello existe una llave de vidrio bien esmerilada que cierra herméticamente. El volumen V del matraz hasta la llave se determina en un ensayo prévio por el peso del mercurio ó agua que le llena hasta dicho punto. Averiguado este dato se procede en seguida á llenarlo del gas puro y seco, para lo cual lleno de mercurio se le invierte en la cuba hidrargironeumática recogiendo el gas hasta que el nivel del líquido en el cuello del matraz esté bajo de la llave ya citada. Entonces se anota la temperatura t , la presión barométrica H y la altura h de la columna de mercurio que se mantiene elevada en el cuello del matraz. Hecho esto, se cierra la llave de vidrio, se saca el matraz de la cuba, se limpia y pesa. Sea P el peso encontrado. El volumen que ocuparía á 0° y 760^{mm} el peso de gas que llena ahora el globo, se nos da por la fórmula siguiente

$$(1) \quad V_0 = \frac{V(H-h)}{760(1+\alpha t)}$$

En seguida se pone el matraz en comunicación con la máquina neumática, se hace repetidas veces el vacío dejando entrar de cada una de ellas aire seco, y cuando se calcula que todo el gas primitivo ha sido expulsado del globo se le llena de aire anotando la temperatura t' y la presión H' , igual en muchos casos á H por ser breve el transcurso de estos experimentos. Se cierra también la llave y en seguida se pesa. Llamemos P' el peso hallado. Para facilitar la inteligencia del cálculo descompongamos los pesos P y P' en los dos sumandos que les constituyen, y sean, π el peso de la cubierta del matraz y P_g y P_a los pesos de volúmenes de gas y aire iguales al volumen V del globo; entonces será

$$(2) \quad P = \pi + P_g$$

y $(3) \quad P' = \pi + P_a$

Eliminando π entre estas dos ecuaciones y despejando P_g tendremos:

$$(4) \quad P_g = P - P' + P_a$$

La cuestión está reducida, pues, á determinar en condiciones normales el peso del volumen de aire encerrado en el matraz, y este peso será

$$(5) \quad P_a = \frac{V H'}{760(1+\alpha t')} \times 0.001293,$$

siendo 0.^{sr}001293 el peso de un centímetro cúbico de aire á 0° y 0.^m760 y α el coeficiente de dilatación de los gases, igual á 0.00367. Sustituyendo el valor de P_a en la ecuacion (4) tendremos

$$(6) \dots\dots P_g = P - P' + \frac{V H'}{760 (1 + \alpha t')} \times 0.001293.$$

Para hallar ahora la densidad hay que dividir P_g por el peso de un volúmen de aire igual al que ocupaba el gas en el globo: este volúmen era el de V_0 hallado por la fórmula (1). Multiplicando V_0 por 0.001293 tendremos el peso del aire correspondiente á dicho volúmen y la densidad del gas estará representada finalmente por esta fórmula

$$D = \frac{P_g}{V_0 \times 0.001293}.$$

El método de Bunsen se funda en que la rapidez de difusión de los gases se halla en razón inversa de la raíz cuadrada de su peso específico ó densidad. Ley, que también puede enunciarse diciendo, que la relación de las densidades es la misma que la de los cuadrados de los tiempos que emplean volúmenes iguales de dos gases, sometidos á idéntica presión y temperatura, en salir por un pequeño orificio practicado en pared delgada. Si uno de los gases es el aire la relación obtenida representa desde luego la densidad. El aparato que se emplea para determinarla, por este procedimiento, se reduce á una campana de vidrio de 70^{cc} de capacidad, que lleva en la parte superior una llave bien esmerilada, y despues de ella, en el extremo un pequeño tubo ajustado á esmeril y cerrado por una lámina muy ténue de platino provista del orificio destinado á la difusión ¹. Dentro de la campana y sobre el mercurio se apoya un pequeño flotador de vidrio muy ligero que lleva las tres señales, β , β^1 , β^2 , representadas en la figura. Para

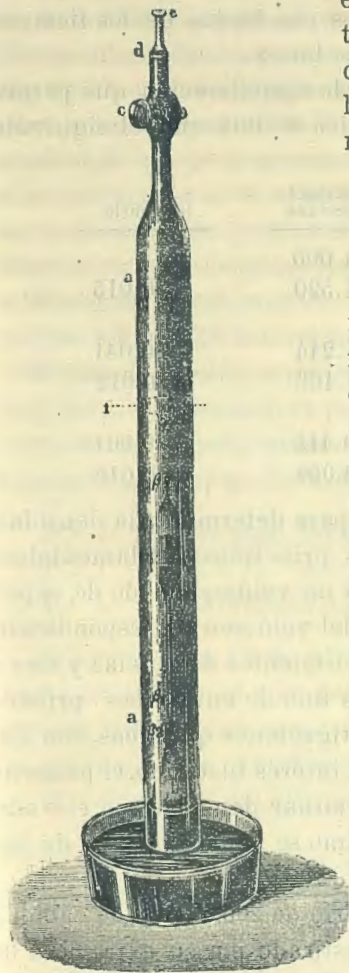


Fig. 31.

Para los interesantes detalles acerca de la preparación de esta lámina, y de cuanto se refiere al procedimiento, recomendamos al lector la clásica obra de Bunsen.—*Gasometrische Methoden.*—2^{te} Auflage.—1877. Braunschweig.

¹ Para los interesantes detalles acerca de la preparación de esta lámina, y de cuanto se refiere al procedimiento, recomendamos al lector la clásica obra de Bunsen.—*Gasometrische Methoden.*—2^{te} Auflage.—1877. Braunschweig.

proceder á la determinación se llena el aparato de gas y se sumerge en una cuba de mercurio algo profunda hasta que el nivel exterior del líquido enrase con la marca *ff* que lleva la figura. De este modo permanece invisible el flotador y para practicar el experimento se abre cuidadosamente la llave *c* y se observa con un antejo la aparición de la señal β del flotador por encima de la superficie *ff*. Partiendo de este instante, se mide el tiempo con un cronómetro de segundos, y la observación termina al aparecer en el mismo plano *ff* la señal β_2 . Se hace una determinación con aire y otra con el gas que se examina, siempre en las mismas condiciones, y la relación de los cuadrados de los tiempos expresará en seguida el peso específico que se busca.

Para que pueda formarse idea del grado de aproximación que permite el procedimiento, tomamos de la obra clásica de Bunsen ² el siguiente cuadro.

Gases.	Densidad encontrada.	Densidad calculada.	Diferencia.
Aire.	1.000	1.000	
Anhidrido carbónico.	1.535	1.520	+ 0.015
Mezcla de 1 vol. de <i>CO</i> .			
con 1 vol. de <i>CO</i> ₂	1.203	1.244	— 0.041
Oxígeno.	1.118	1.106	+ 0.012
Mezcla detonante obtenida por electrolisis.	0.414	0.415	— 0.001
Hidrógeno.	0.079	0.069	+ 0.010

Todos los procedimientos que se emplean para determinar la densidad de los vapores se apoyan en uno de estos dos principios fundamentales: la determinación del peso que corresponde á un volúmen dado de vapor en unos casos, y la averiguación en otros del volúmen correspondiente á un peso conocido de sustancia. Los procedimientos de Dumas y Gay-Lussac tienen por base respectivamente cada uno de entrambos principios, y aunque no se aplican hoy á las investigaciones químicas, son sin embargo de importancia, pues además de su interés histórico, el primero se ha empleado hasta hace poco para determinar densidades á elevada temperatura y á las modificaciones del último se debe el origen de los procedimientos actuales.

En el de Dumas se usa un globo de vidrio de 200 á 300^{cc} de cabida, con el cuello doblado en ángulo obtuso y estirado por su extremo á la lámpara. Para determinar la densidad de un vapor con este aparato se pesa primero el globo lleno de aire seco y á la vez se anota la temperatura; después se introduce en él la sustancia en cantidad suficiente para que su vapor desaloje por completo al aire, y en seguida se calienta en un baño de agua, parafina ó aceite, según la naturaleza del

² BUNSEN.—*Gasometrische Methoden*. 2 to. Auf.—191.

cuerpo, procurando siempre que la temperatura del baño exceda en 30 ó 40° á la correspondiente al punto de ebullición de la sustancia, á fin de que obedezca mejor el vapor á las leyes de Mariotte y de Gay-Lussac, que se aplican á la determinación de su densidad. Cuando no sale ya vapor por el extremo del cuello del matríz,—lo cual se conoce acercando una lámpara de alcohol ó una cerilla encendida,—se calienta la punta afilada para volatilizar el líquido en ella condensado y en seguida se cierra á la lámpara, anotando la temperatura del baño y la presión atmosférica. Después se saca el matríz del baño, se limpia y pesa.

Para hallar ahora su volúmen se le llena de mercurio rompiendo la punta afilada dentro de una vasija que contenga el metal líquido. Cuando el aire ha sido desalojado enteramente por el vapor no queda burbuja alguna gaseosa, y el volúmen que ocupa el líquido condensado es tan pequeño que puede despreciarse en la mayoría de los casos. Si existiera alguna burbuja de aire es necesario tenerla en cuenta, recogiénola en un pequeño tubo graduado lleno de mercurio para medir su volúmen. Dividiendo el peso del mercurio que llena el globo por su densidad 13.59, se averigua el volúmen del matríz y con él se tienen ya todos los datos necesarios para la determinación del peso específico que se busca.

El cálculo es muy sencillo sobre todo cuando no queda ninguna burbuja de aire, y cuando la presión atmosférica no varía durante el transcurso de los experimentos, y en todos casos es el mismo que dejamos consignado al tratar de la densidad de los gases. Ahora bien sean:

- P el peso del globo lleno de aire á t° .
 P' » » » de vapor á T° .
y V volúmen del globo.

Sabiendo que 1^{cc} de aire á 0° y 760^{mm} pesa 0.001293, puede determinarse fácilmente el peso del globo vacío y prescindir en el cálculo de la presión barométrica siempre que haya permanecido constante durante el transcurso de los experimentos.

El volúmen V del aire contenido en el matríz á la temperatura de t° será á la de 0° igual á $\frac{V}{1 + 0.003665 \times t}$; y su peso al que llamaremos x , quedará expresado por la ecuación siguiente:

$$x = \frac{V \times 0.001293}{1 + 0.003665 \times t}$$

El matraz vacío pesa, por consiguiente, $P - x$, y el vapor $P' - (P - x) = y$ para hallar ahora el peso z de un volúmen de aire igual al de vapor, que tenía la temperatura T , se hace uso de la ecuación siguiente:

$$z = \frac{V \times 0.001293}{1 + 0.003665 \times T}$$

Y hallando el valor de z , quedará representada la densidad por $D = \frac{y}{z}$

En el método de Gay-Lussac se emplea un tubo de vidrio no muy ancho, de pared delgada, dividido en partes de igual capacidad y bien calibrado. Este tubo, que está cerrado por la parte superior, se llena de mercurio puro y seco, y se introduce después por el extremo abierto en una calderilla de hierro que también contiene el metal líquido. Rodea al tubo, á manera de manguito, y se apoya en la caldera otro más ancho, abierto por los dos extremos y en el cual puede echarse agua ú otro líquido.

En unas ampollitas de vidrio sopladas á la lámpara se colocan las sustancias cuya densidad de vapor se busca, y en ellas se las hace llegar á la parte superior del tubo graduado. Caliéntase entonces la caldera de hierro y, por efecto de la dilatación que el calor produce, rómpese la ampollita de vidrio reduciéndose la sustancia á vapor y descendiendo rápidamente la columna mercurial en el tubo. Para que la temperatura sea igual en toda su longitud se remueven con un agitador las capas líquidas del agua contenida en el manguito. Un termómetro sumergido en ésta dá la temperatura, y el volúmen se aprecia por la división correspondiente del tubo. Al mismo tiempo se observan la altura barométrica, la temperatura del ambiente y la distancia entre los niveles de mercurio del tubo y de la caldera. Para facilitar el cálculo representemos los datos de la manera siguiente:

Peso de la sustancia.	P
Temperatura del aire.	t .
» del vapor.	T .
Volúmen del vapor.	V .
Altura barométrica,	H .
Distancia entre los niveles de mercurio.	h .

El volúmen V del vapor está medido á la temperatura T y á una presión igual á la diferencia entre la altura barométrica H , que tiene la temperatura t del ambiente, y la de la columna mercurial suspendida en el tubo cuya temperatura es la del vapor. Para referir el volúmen de éste á las condiciones normales es necesario reducir entrambas columnas á 0° , lo que se consigue fácilmente conociendo el coeficiente de dilatación del mercurio, que es 0.00018 para 1° . Las columnas reducidas serán:

$$H_0 = \frac{H}{1 + (0.00018 \times t)}$$

$$h_0 = \frac{h}{1 + (0.00018 \times T)}$$

El volúmen del vapor á 0° y 0.^m760 está expresado por esta fórmula

$$V_0 = \frac{V (H_0 - h_0)}{760 (1 + \alpha T)}$$

y el peso de otro igual de aire, en las mismas condiciones, se obtiene multiplicando el valor anterior por 0.001293. Llamando P' á este producto, el peso específico del vapor será igual á $\frac{P}{P'}$

Hofmann ha simplificado mucho este procedimiento evitando á la vez varias de sus causas de error. El aparato que emplea, se reduce á un tubo de vidrio cilíndrico, cerrado por un extremo, sin graduación y de un metro próximamente de longitud. Este tubo se coloca, lleno de mercurio, sobre una cubeta que contiene el mismo metal, y la sustancia, en peso conocido, va dentro de unos frasquitos de vidrio con tapon esmerilado, de 0.05 á 0.1 de centímetro cúbico de capacidad. Por debajo del mercurio de la cubeta y por el extremo abierto del tubo se introducen los frasquitos con la sustancia, y al llegar á la superficie de la columna mercurial suelen abrirse por efecto de la tension que adquiere el vapor en la cámara barométrica. Rodea á este tubo otro más ancho, también de vidrio, por el cual se hace llegar el vapor de una sustancia cuya temperatura de ebullición sea perfectamente conocida; los cuerpos que se emplean generalmente para este objeto son:

Punto de ebullición.

Agua.	100°
Anilina.	181°5
Toluidina.	202°
Benzoato de etilo.	212°
Benzoato de amilo.. . . .	261°

Cuando la columna mercurial, que al principio desciende rápidamente, queda estacionaria se fija su posición, por medio del catetómetro, y á la vez se observa la altura barométrica y la de la columna suspendida en el tubo. La temperatura será la del punto de ebullición de la sustancia empleada. Para apreciar el volúmen ocupado por el vapor se deja enfriar el aparato, se quita el tubo ancho de vidrio y en seguida se pega sobre el barométrico en el punto que corresponde á la visual dirigida con el catetómetro una tirita de papel. Separado después este tubo se llena de mercurio hasta la marca indicada y por el peso del metal líquido empleado se calcula el volúmen V que ocupaba en el experimento el vapor. De este modo se puede prescindir del uso de tubos graduados, que además de ser costosos resisten ménos los cambios de temperatura por efecto de las soluciones de continuidad propias de la graduación. Los datos y el cálculo

del procedimiento son los mismos que en el método de Gay-Lussac y para determinaciones muy exactas se tiene también en cuenta el coeficiente de dilatación del vidrio, de cuyo dato puede prescindirse en otros casos.

Fundándose en el mismo principio que sirve de base á los procedimientos anteriores, ideó V. Meyer otro, que permite determinar la densidad de sustancias que hierven á elevada temperatura. También aquí se toman los cuerpos en peso conocido y dentro de frasquitos semejantes á los usados por Hofmann. El aparato que se emplea está representado en la

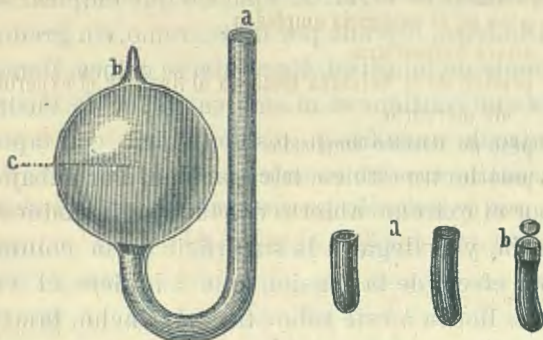


Fig. 32

Fig. 33

figura 32 y el volúmen del vapor, producido por la sustancia, se determina por el peso del líquido—aleación fusible de Wood¹—que se vierte por el extremo *a*. Para realizar el experimento se pesan unos 0.50 del cuerpo, cuya densidad se determine, en los frasquitos *a* y *b* (fig. 33) que se introducen después en el aparato, usándose los primeros para las sustancias sólidas, y el segundo para las que son líquidas á la temperatura ordinaria. El aparato se pesa en una balanza grande, sensible al decígramo, y después se echa por el extremo *a*, aleación de Wood pura y calentada á 100°; lleno de líquido se funde con el soplete la punta capilar *b*, y en seguida se le coloca, colgado de un alambre, dentro de una vasija con agua hirviendo y en ella se mantiene por unos minutos. Después se enjugan con papel de filtro las gotas de agua condensadas en el extremo *a* y en otros puntos del aparato, se le seca bien y se pesa sin dejarlo enfriar para que la dilatación del metal no rompa la esfera de vidrio. Para calentarlo ahora, á fin de reducir la sustancia contenida en su interior al estado gaseoso, se le lleva á un crisol de hierro de 400^{cc} de cabida y con tapadera provista de agujero para dar paso al alambre de que cuelga el aparato. En el crisol se ponen 120 ó 130 gramos de azufre y en seguida se calienta con un buen mechero múltiple de gas. Al cabo de unos veinte minutos

¹ Esta aleación se compone de cuatro partes de bismuto, dos de plomo, una de estaño y otra de cadmio. Funde á la temperatura de 60°.5.

empieza á hervir el azufre y el vapor que sale por la juntura de la tapadera se inflama produciéndose anhídrido sulfuroso, lo cual obliga á practicar la operación debajo de una chimenea que tire bien. Transcurridos cuatro minutos se apaga el mechero, se saca el tubo del crisol y se marca con una varilla de vidrio recubierta de un poco de lacre el nivel del metal en la parte de tubo que arranca de la esfera. Frio el aparato se limpia exteriormente con papel de filtro, se quita el sostén metálico de que colgaba y en seguida se pesa.

Para el cálculo del experimento representemos ahora los datos del modo siguiente:

- P. peso de la sustancia empleada.
- H. altura barométrica.
- h. presión de la columna metálica al finalizar el experimento, igual á $\frac{2}{3}$ de mercurio.
- a. peso de aleación empleada.
- q. peso del mercurio que cabe en el frasquito.
- r. peso de la aleación que queda en el aparato al concluir el experimento.
- 9.608. peso específico de la aleación á 444°2.
- 9.158. " " " " á 100°
- 444°2. temperatura de ebullición del azufre.
- 98°. " " " " á que se puso la aleación dentro del aparato.
- 0.00366. coeficiente de dilatación de los gases.
- 346.°2. diferencia entre las dos temperaturas anteriores.
- 0.0000303. coeficiente de dilatación del vidrio.
- 13.6. densidad del mercurio.

El cálculo á que han de someterse estos datos no difiere en lo fundamental del que hemos consignado al tratar del procedimiento de Gay-Lussac, y la única diferencia estriba en la determinación del volúmen ocupado por la sustancia, que es aquí más complicada por efecto de los diversos factores que en ella intervienen. Para hallarlo se busca la diferencia entre el volúmen ocupado por la aleación al principio del experimento y el correspondiente á la que queda en su momento final. Entrambos volúmenes se nos dan por la fórmula $V = \frac{P}{D}$, es decir, dividiendo el peso de la aleación por su densidad á las temperaturas respectivas. Y su diferencia estará representada por la siguiente formula:

$$(1) \dots \dots \left(\frac{a}{9.608} + \frac{q}{13.6} \right) (1 + 0.0000303 \times 346.2) - \frac{r}{9.158}.$$

Este es el volúmen ocupado por el vapor á la temperatura de 444°2 y á la presión de $H + \frac{2}{3} h$, para reducirlo ahora á las condiciones normales le aplicaremos la fórmula (1) consignada en la página 40, y tendremos

$$V_0 = \frac{\left[\left(\frac{a}{9.608} + \frac{q}{13.6} \right) (1 + 0.0000303 \times 346.2) - \frac{r}{9.158} \right] (H + \frac{2}{3} h)}{760 (1 + 0.00366 \times 444.2)}$$

El peso de un volúmen de aire igual á V_0 se obtiene multiplicando el segundo miembro de la igualdad anterior por 0.001293, peso de un centímetro cúbico de aire, y dividiendo

por este peso P' el de sustancia empleada que llamamos P , se tendrá por último la densidad según la siguiente fórmula:

$$D = \frac{P}{P'} = \frac{P \cdot 760 (1 + 0.00366 \times 444.2)}{0.001293 (H + \frac{2}{3} h) \left[\left(\frac{a}{9.608} + \frac{q}{13.6} \right) (1 + 0.0000303 \times 346.2) - \frac{r}{9.158} \right]}$$

El procedimiento que acabamos de describir también le ha aplicado Meyer á la determinación de las densidades de vapor de cuerpos que hierven á bajas temperaturas. Para esto sustituye el crisol usado anteriormente por una especie de matrás de vidrio de cuello ancho y largo, en el que se hierva agua ú otro líquido destinado á producir la conveniente temperatura. La parte esencial del aparato se reduce á un tubo de vidrio en U , de cuyas ramas la más ancha es cilíndrica y termina en un casquete esférico provisto de una punta afilada y la estrecha es exactamente igual á la de la figura 32. Para llenar el aparato de mercurio, que es el líquido que se usa, procédese en todo como en el caso anterior y se pesa después á la temperatura ordinaria. En seguida se lleva á la vasija que sirve de baño de vapor y en ella se le mantiene suspendido de un alambre hasta que no se vierta mercurio por la rama estrecha. Después se saca del baño, se deja enfriar y se pesa. Para conocer ahora la altura de la columna mercurial, que ejercía presión sobre el vapor de la sustancia cuando el aparato estaba en el baño, se abre la punta afilada y se le inclina hasta llenar por completo la rama estrecha marcando entonces la posición del nivel de mercurio en la ancha.

Los datos necesarios para el cálculo son los siguientes:

- P peso de la sustancia.
- T temperatura del vapor.
- t " del aire.
- H presión barométrica reducida á 0° .
- h distancia comprendida entre los niveles de mercurio al fin del experimento.
- f tensión del vapor mercurial á la temperatura T .
- a peso del mercurio empleado.
- q " " que cabe en el frasquito que lleva la sustancia.
- r " " que queda en el aparato al fin del experimento.
- 0.0000303. coeficiente de dilatación cúbica del vidrio.
- y 0.00018. " " del mercurio bajo de 240° .

Por idénticas consideraciones que en el caso anterior, el volúmen ocupado por la sustancia á la temperatura T y presión $H + h - f$ será

$$\left[\frac{a+q}{13.6} \times (1 + 0.0000303 (T-t)) - \frac{r}{13.6} (1 + 0.00018 (T-t)) \right] (1 + 0.00018 t)$$

reduciéndolo ahora á las condiciones normales de temperatura y presión será

$$V_0 = \frac{\left\{ \left[(a+q) (1 + 0.0000303 (T-t)) - r (1 + 0.00018 (T-t)) \right] (1 + 0.00018 t) \right\} (H + h - f)}{760 (1 + 0.00366 \cdot T) \cdot 13.6}$$

Multiplicándolo ahora por 0.001293 se hallará el peso P' de un volúmen de aire igual al del vapor, y dividiendo por este peso el de la sustancia se tendrá la densidad buscada, según resulta de la siguiente fórmula:

$$\frac{P}{P'} = \frac{P \cdot 760 (1 + 0.00366 T) \cdot 13.6}{\{ [a + g) (1 + 0.0000303 (T - t)) - r (1 + 0.00018 (T - t))] (1 + 0.00018 t) \} (H + h - f) \cdot 0.001293}$$

Otro procedimiento muy en boga hoy, y que á una gran sencillez reúne bastante exactitud, es el ideado por los señores V. y C. Meyer en 1878. Su principio fundamental consiste en desalojar del aparato un volúmen de aire igual al del vapor producido por un peso dado de sustancia. Por aquel volúmen se calcula el peso del aire en las condiciones convenientes, y con él se tienen todos los datos necesarios para la determinación. Sirve el procedimiento para sustancias fácil y difícilmente volátiles, empleándose, según los casos, aparatos que varían en algunos detalles sin sufrir alteración en su parte esencial.

El que se usa para temperaturas inferiores á 310° , está representado en la figura 34, y se reduce á una vasija cilindrica de vidrio b de 100^{cc} de cabida, provista de un largo cuello de 600^{mm} de longitud y de un tubo de desprendimiento a próximo al extremo d que se cierra con un tapón de goma. El aparato se coloca dentro de un matrás c de cuello largo que sirve de baño de vapor, y en el cual se ponen á hervir las mismas sustancias que se han indicado al hablar del procedimiento de Hofmann. Para temperaturas superiores á 310° se usa un baño de plomo fundido. En el fondo de la vasija b se coloca un poco de amianto y en seguida se lleva el aparato al baño de vapor, y en él se mantiene cerrado hasta que la temperatura permanece constante, lo cual sucede cuando no se desprenden burbujas de aire por el extremo f . Entonces se quita el tapón de goma y se deja caer en el aparato, dentro de frascitos semejantes á los de la figura 33, la sustancia ya pesada, y en tal cantidad que su vapor ocupe poco ménos que la mitad del volúmen correspondiente á la vasija b . En seguida se coloca el tapón en el extremo d y el aire que desaloja el vapor se recoge en el tubo graduado que se pone sobre el f , dentro de la cuba g . La sustancia se evapora en unos quince

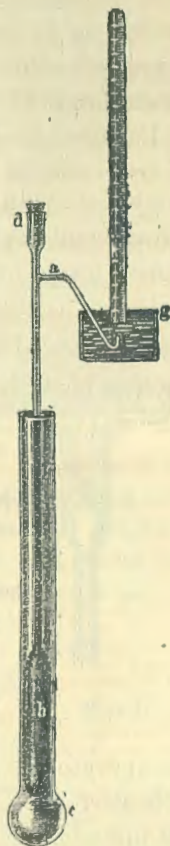


Fig. 34.

segundos, y cuando ya no sale ninguna burbuja más de aire del aparato, se quita el tapón y se lleva el tubo graduado á una probeta de vidrio algo profunda llena de agua, en cuyo líquido se le sumerge hasta que los niveles interior y exterior coincidan. Al cabo de poco tiempo se lee el volúmen, se anota la temperatura del agua y la presión barométrica, con cuyos datos puede calcularse en seguida la densidad del vapor. Para ello llamemos.

<i>P.</i>	el peso de la sustancia.
<i>t.</i>	la temperatura del agua.
<i>H.</i>	la presión barométrica reducida á 0°.
<i>f.</i>	la tensión del vapor de agua.
<i>v. V.</i>	el volúmen del aire.

Reduciendo el volúmen *V* de aire á las condiciones normales será $\frac{V(H-f)}{760(1+0.003665t)}$ y su peso que podemos llamar *P'* se hallará multiplicando este volúmen por 0.001293. Dividiendo ahora *P* por *P'* tendremos finalmente la densidad buscada.

Con el fin de evitar los errores que pueden cometerse á causa de tener que abrir el aparato para introducir la sustancia, recomienda L. Meyer ¹ la disposición representada en la figura 35. El tapón de goma lleva en

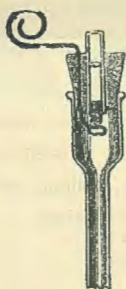


Fig. 35

este caso un agujero por el que pasa un tubo cerrado superiormente. Dentro de éste y en su posición natural se coloca el que contiene la sustancia, sostenido por el anillo de un alambre de hierro que atraviesa el tapón. Cuando la temperatura es constante se empuja lateralmente la parte exterior del alambre, que por la elasticidad de la goma se mueve lo suficiente para dejar libre al tubito, el cual cae al fondo del aparato.

Los mismos autores aplican el procedimiento á la determinación de la densidad del vapor de sustancias inorgánicas á elevada temperatura, y usan en tales casos aparatos de porcelana ó de platino que calientan en un horno de gas de Perrot.

El método que acabamos de exponer, fundado en el desalojamiento del aire por el vapor, es hoy el que se usa generalmente en los laboratorios para las aplicaciones químicas, y al que se concede mayor importancia en los tratados más recomendables de química orgánica publicados recientemente ².

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. XIII—1880.—991.

² En confirmación de nuestro aserto pueden consultarse obras tan escogidas como la de BEILSTEIN-Handbuch der organische Chemie—Leipzig—1880, y la de RICHTER. Chemie der Kohlenstoffverbindungen—Bonn—1882.

Además de los procedimientos que para determinar la densidad de los gases y vapores quedan expuestos se debe á H. Goldschmidt y V. Meyer uno muy sencillo aplicable al

caso en que los cuerpos gaseosos tienen algún medio conocido de absorción. El aparato que emplean está representado en la fig. 36 y se reduce á un cilindro de vidrio *A*, que se prolonga por sus dos extremos en los tubos *b* y *c* de pequeño diámetro. Primeramente se llena de aire puro y seco á la temperatura del experimento, después se hace pasar una corriente del gas cuya densidad se busca, y el aire desalojado se recoge en la campanita graduada que aparece en el dibujo, hasta tanto que no aumenta su volumen por estar lleno el aparato de gas y ser éste absorbido por la disolución que llena la cubeta. Para determinar ahora el peso del volumen de gas que llena el aparato se enlaza el extremo del tubo *c* con un tubito de bolas de Liebig que lleva el líquido absorbente, y en seguida se introduce por *b* una corriente de hidrógeno ó de aire hasta que cese toda absorción en el tubo de bolas. Pesando éste antes y después del experimento hállase el peso del volumen de gas, y conocida la temperatura de ebullición del líquido contenido en la vasija *B*, la presión barométrica, la temperatura en el momento de medir el volumen de aire, y por último la

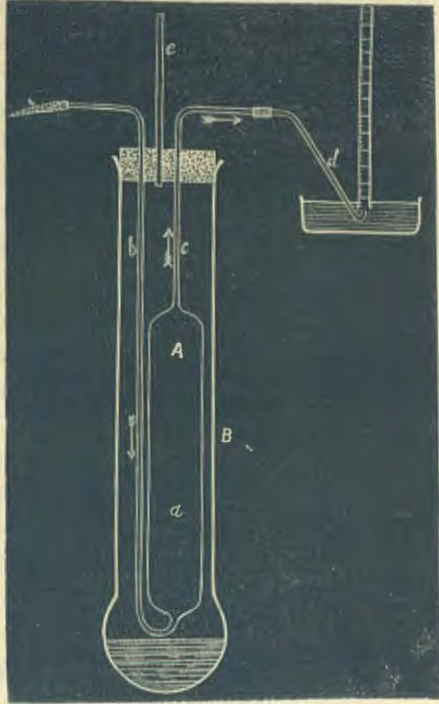


Fig. 36

tensión del vapor ácuo que á dicha temperatura corresponde, tiénense todos los datos necesarios para deducir la densidad buscada. Los autores han aplicado el procedimiento al anhídrido carbónico y ácido clorhídrico calentados en el vapor de agua, anilina, benzoato de amilo y defenilamina, obteniendo resultados satisfactorios en todos los casos.

LECCIÓN IV

Métodos para determinar los puntos de fusión y de ebullición. Destilación: en qué consiste y observaciones acerca de la fraccionada.—Disolución: solubilidad de los cuerpos sólidos y determinación de su coeficiente.—Solubilidad de los gases, leyes que la rigen y medios empleados para determinar su coeficiente.—Difusión de los gases y líquidos; leyes á que obedece la primera y experimentos que las confirman.—Difusión de los cuerpos sólidos.

Los cambios de estado físico van acompañados siempre, según dijimos en la primera lección, de fenómenos térmicos sujetos á leyes fijas, cuya intensidad puede medirse con toda exactitud. La determinación de

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges. XV.*—1882-137—*Cróm. Cient.* Tomo VI.—1883-450.

la temperatura constante bajo la que se realizan es, por lo tanto, del mayor interés, y sirve en muchos casos para juzgar de la pureza ó alteración de una sustancia. Por esto creemos conveniente dar aquí una idea de los procedimientos que pueden emplearse para determinar los puntos de *fusión* y de *ebullición*.

Si se dispone de gran cantidad de sustancia la determinación del primero de dichos puntos es muy fácil. Basta para ello fundir el cuerpo en una cápsula ú otra vasija adecuada y sumergir un termómetro en el líquido; la temperatura fija que marque, mientras halla algun trozo sólido en la masa, es la que corresponde á su punto de fusión. Para pequeñas cantidades se usan tubitos de vidrio delgado, ensanchados por su parte media, que se hacen fácilmente estirando un tubo de vidrio á la lámpara. Por aspiración se les llena de la sustancia previamente fundida, que pronto se solidifica en su interior, y entonces se cierra uno de sus extremos. Varios tubitos, así preparados, se fijan con un anillo de cauchú al rededor del depósito de un buen termómetro dividido en décimas de grado, y se sumerge después en un vasito ó matrás con agua, ácido sulfúrico ó parafina, segun la naturaleza del cuerpo. Caliéntase el líquido poco á poco, y se observa la temperatura en el momento en que aparece trasparente la sustancia, lo cual tiene primero lugar en las partes más delgadas. Vuelta á solidificar haciéndose opaca, se repiten otras

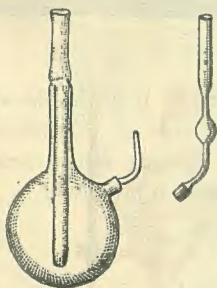


Fig. 37

nuevas determinaciones para tomar el promedio de todas ellas y obtener resultados más exactos. También se puede hacer uso con el mismo objeto del aparato ideado por R. Anschütz y G. Schultz ¹, que representa la figura 37. Este aparatito se reduce á un matrás que lleva soldado al extremo del cuello un tubo de ensayo largo y un poco ancho, destinado á servir de baño de aire para determinar el punto de fusión. En él se introduce el termómetro con los tubitos, dispuestos de la manera ya indicada, y en su fondo se pone un poco de amianto para preservarlo de la ruptura que pudiera producir la caída de alguno de ellos. Por la abertura lateral se llena el matrás hasta la mitad de ácido sulfúrico concentrado, y despues se cierra con el tapón que lleva la figura. De este modo puede practicarse la determinación en un baño de aire que calienta el termómetro de una manera más lenta y uniforme que el baño líquido. Frio el aparato se sustituye el tapon de la abertura lateral por el que aparece á la derecha del dibujo y en el que se coloca cloruro cálcico

¹ Ber. deutsch. chem. Ges.—1877, pág. 1.800.

para que el ácido sulfúrico conserve el mismo grado de concentración ⁴.

Puntos muy elevados de fusión, como los correspondientes á las sales metálicas, se determinan por procedimientos calorimétricos, fundiendo la sal en un crisol de platino y sumergiéndole en el momento oportuno en una cantidad de agua previamente pesada. De tal modo ha podido determinar el químico inglés Th. Carnelley los puntos de fusión de gran número de combinaciones inorgánicas.

El *punto de ebullición*, ó sea la temperatura á la que la tensión de vapor de un líquido es igual á la presión atmosférica, se determina fácilmente por la indicación máxima y límite que señala un termómetro cuando se le sumerge en el vapor del líquido hirviendo. Pero en esta determinación se han de tener presentes dos cosas, la primera relativa al termómetro, que debe estar perfectamente comprobado, y la segunda correspondiente al aparato propio para la investigación. Este último debe hallarse á cubierto de todo enfriamiento, y por esto, uno de los más recomendables es el adoptado por Berthelot, que se reduce á un matraz de vidrio provisto de dos cuellos concéntricos por cuyo espacio anular corre el vapor evitando así que se enfríe el que rodea al termómetro. Otras disposiciones más sencillas pueden fácilmente improvisarse en un laboratorio, pero hacemos de ellas gracia al lector para no alargar demasiado este asunto. Lo mismo decimos de las demás circunstancias secundarias que influyen en la temperatura de ebullición y cuyo detenido estudio puede hacerse en las obras de física.

El tránsito de un cuerpo líquido á gas y su condensación inmediata bajo la primera forma constituye la *destilación*, que es una de las operaciones practicadas con más frecuencia en los laboratorios para obtener ó purificar multitud de sustancias. La destilación puede ser *sencilla* ó *fraccionada*; sirve en el primer caso para separar un líquido de los cuerpos fijos que contenga, y en el segundo para aislar los líquidos diversamente volátiles que constituyen mezcla. Para la destilación sencilla se usan di-

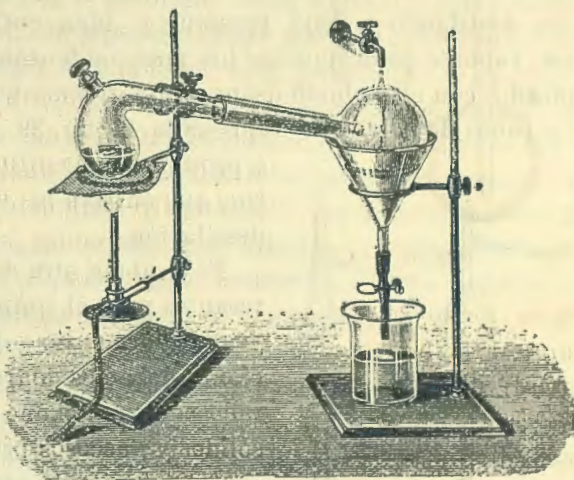


Fig. 38.

⁴ La acreditada casa de G. Gerhardt en Bonn (Prusia) facilita este aparato al precio de 6²⁵ ptas.

versos aparatos, que varían con la naturaleza y propiedades del líquido que se hierve, y entre ellos es uno de los más empleados el que representa la fig. 38.

Conocido el punto de ebullición de varios líquidos diversamente volátiles parece muy natural que puedan separarse cuando constituyan mezcla, siempre que la destilación de ésta se haga por fracciones y conforme á los cambios habidos en la temperatura de ebullición del líquido primitivo. Pero esto solo sucede en el caso de que haya mucha diferencia de volatilidad en los líquidos mezclados, porque de lo contrario al que destila en las primeras porciones acompañan cantidades á veces no pequeñas de los que son más fijos. En ciertos casos puede estar la mezcla constituida de tal modo que destile completamente sin variación de temperatura, de suerte que al juzgar por la fijeza del punto de ebullición se la creería formada por una sola especie química. Influyen también en los resultados de la destilación fraccionada las cantidades de los líquidos que forman la mezcla, y así se observa que en las constituidas por 92 gramos de sulfuro de carbono y 8 de alcohol, este último pasa por completo en las primeras porciones que destilan; con 88,6 de sulfuro de carbono y 11,4 de alcohol se obtienen residuos muy alcohólicos, y entre ambos extremos se halla una mezcla límite formada por 91 de sulfuro para 9 de alcohol, que destila sin fraccionamiento como si fuera un solo principio. Pero estas dificultades, que á la aplicación práctica de la destilación fraccionada se ofrecen, pueden obviarse en muchos casos de varios modos, ya sea destilando á baja presión, ó bien enfriando en largo trayecto los vapores para liquidar los más condensables. Entre los aparatos empleados con este objeto úsanse muy frecuentemente en los laboratorios los tubos de bolas que representa la fig. 39, provistos á veces de discos ó pequeños canastillos de tela metálica de platino que enfrían los vapores permitiendo la redestilación.

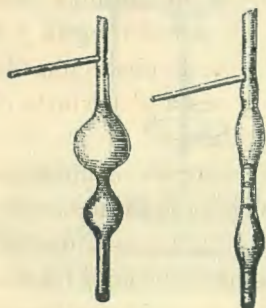


Fig. 39.

Es también otra de las operaciones más interesantes para el químico la *disolución*, definida ya anteriormente, y de cuyas principales condiciones debemos de tratar en este sitio. Considerada como fenómeno físico común á los cuerpos sólidos y gaseosos presenta grandes analogías con el tránsito de entrambos á la forma líquida y se diferencia de la fusión y liquidación por que estas dos operaciones se efectúan bajo la influencia única de los cambios de temperatura, y la disolución exige la existencia previa de un líquido; de suerte que el trabajo molecular

que se realiza en aquellos casos sólo por la influencia del calor está favorecido en éste por la especial atracción de las moléculas del disolvente para las del cuerpo sólido ó gaseoso. También acompañan á la disolución fenómenos térmicos lo mismo que á los cambios de estado, pero solo se conoce el sentido en que se producen más no la ley general que les rige. Un líquido no puede admitir, bajo las mismas condiciones de temperatura para los cuerpos sólidos, y de temperatura y presión para los gaseosos, más que un peso determinado de la sustancia soluble, que se aprecia por la relación que existe entre los pesos de disolvente y de la materia disuelta, ó lo que es lo mismo por la cantidad de esta última que contiene la unidad de volumen del primero. A esta relación se llama *coeficiente de solubilidad*. Las circunstancias que acompañan á la disolución de los cuerpos sólidos y gases ofrecen, aparte de sus analogías, algunas diferencias que obligan á hacer su estudio separadamente, procurando excluir de él en ambos casos todos aquellos fenómenos que corresponden á combinación química entre el disolvente y la materia disuelta.

La disolución de los cuerpos sólidos va acompañada generalmente, de absorción de calor, á menos que sean capaces de contraer combinación química con el disolvente, en cuyo caso los efectos térmicos son variables según demuestran las determinaciones calorimétricas. El calor de formación del compuesto, que se origina al contacto de la sustancia sólida con el disolvente, puede ser en estos casos igual, mayor ó menor que el que corresponde á la disolución de la nueva sustancia en el líquido, y el efecto térmico final será el resultado de la diferencia entre estas dos cantidades. Así es que no se puede asegurar por solo el descenso de temperatura de la disolución que ésta haya sido puramente física. Aún en aquellos casos en que la absorción de calor acompaña al fenómeno se puede llegar trabajando en condiciones determinadas á resultados diametralmente opuestos sin que por esto exista combinación química. Así lo ha demostrado Berthelot haciendo la disolución en mucha agua y á temperaturas elevadas. En estas condiciones disminuye la absorción de calor notablemente, y hácia cierto límite se hace nula ó se invierte el sentido del fenómeno notándose aumento de temperatura.

El coeficiente de solubilidad de los cuerpos sólidos crece ordinariamente con la temperatura, pero de un modo especial para cada sustancia, en términos de que no está sujeto á ninguna ley fija. Es necesario estudiar el fenómeno en cada caso particular, y representar despues los resultados por medio de curvas cuyos puntos se determinan con un sistema de ejes coordenados, sirviendo las abscisas para marcar las temperaturas, y las ordenadas las cantidades de cuerpo respectivamente disueltas. Así determinó Gay-Lussac las curvas de un gran número de sales, eligiendo por punto inicial el de 0° y como final la temperatura de ebullición

del líquido saturado bajo la presión ordinaria. El grabado adjunto fig. 40 representa algunas de las que corresponden á combinaciones muy conocidas. En él se observa que las curvas se alejan por lo general del eje de abscisas á medida que la temperatura se eleva salvo los casos en que aparece un cambio brusco de dirección, desde ciertos puntos que se conocen con el nombre de *singulares*, y que coincide con alteraciones más ó ménos profundas en la naturaleza química del cuerpo.

Una sal muy notable bajo este concepto es el sulfato sódico cristalizado, cuya curva de solubilidad se va elevando progresivamente hasta la

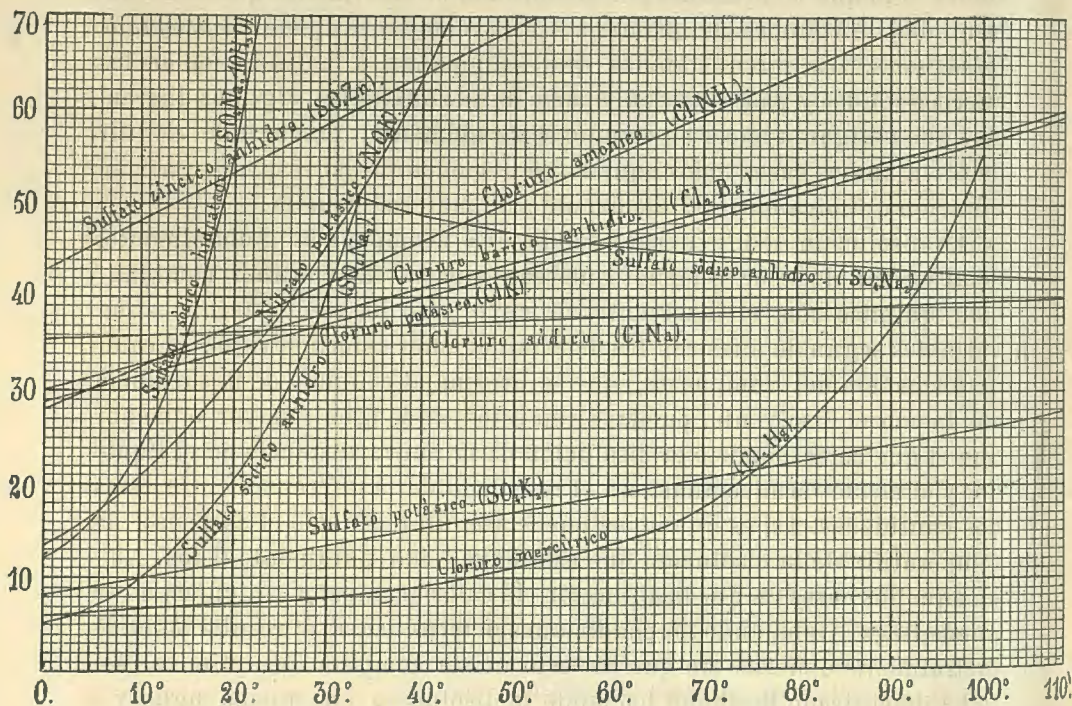


Fig. 40.

temperatura de 33°, para descender en seguida con arreglo á una ley especial. Este cambio rápido en la solubilidad del cuerpo encuentra su fácil explicación en la existencia de diversos hidratos correspondientes á distinta temperatura. Así se observa que una disolución del sulfato cristalizado con 10 moléculas de agua y saturada á 33° empieza á depositar, si se eleva la temperatura, un polvo blanco formado por la salanhidra, lo cual indica que sobre 33° la sal se deshidrata aún estando al contacto de un exceso de agua.

En otros casos la solubilidad decrece con la elevación de temperatura, como sucede con muchas sales cálcicas y zíncicas de ácidos orgánicos.

Entre estas últimas presenta el fenómeno de un modo muy notable el xylidinato zincico. Estos hechos encuentran su explicación en la existencia de ciertos hidratos solubles y estables á baja temperatura, pero que se destruyen á otra más elevada.

Para hallar el coeficiente de solubilidad de un cuerpo sólido, á una temperatura determinada, se puede recurrir á dos procedimientos, uno puramente físico y otro químico. En ambos se empieza por preparar una disolución saturada á la temperatura respectiva, y después se toma un volúmen ó peso fijo de ella, que en el primer caso se evapora cuidadosamente en baño maría dentro de un matracito previamente pesado, evitando las proyecciones, para lo que es conveniente que hierva á baja presión, y después de seco el residuo se pesa; en el segundo caso se determina la materia disuelta precipitando alguno de sus principios por un reactivo conveniente, y del peso del precipitado se deduce la cantidad de sustancia y por lo tanto el coeficiente que se busca. El coeficiente así determinado se refiere únicamente al caso sencillo de que sea uno solo el cuerpo disuelto en el líquido; cuando hay varios se modifican las condiciones de solubilidad por efecto de la doble descomposición que da nacimiento á nuevos productos.

Un caso menos frecuente, pero cuyo estudio ofrece cierta importancia, es el de la solubilidad de un sólido en contacto de dos disolventes que no se mezclan. Berthelot y Jungfleisch se han ocupado del particular, y de sus observaciones deducen que en tales circunstancias jamás se disuelve el cuerpo en totalidad en uno de los líquidos, sino que por el contrario se reparte entre ellos bajo relación constante, independiente de su volumen pero variable con la concentración y temperatura.

Todos los gases son más ó menos solubles en el agua y al fenómeno acompaña frecuentemente desarrollo de calor, á la inversa de lo que sucede con los cuerpos sólidos. La cantidad de gas disuelto en un líquido depende de la temperatura y presión; disminuye generalmente con la primera y aumenta con la segunda, pero sólo se conoce la ley que regula la influencia de la presión, mas no la que corresponde á la temperatura. El físico inglés W. Henry descubrió en 1803 la ley á que nos referimos, que puede enunciarse diciendo: que *las cantidades de gas disueltas en un líquido son, bajo la misma temperatura, proporcionales á las presiones de la masa gaseosa*. Pero como el volumen de un gas está en razón inversa de la presión, resulta, que para una misma temperatura, el volumen gaseoso disuelto en un líquido es siempre el mismo, si se le considera á la presión respectiva. En efecto, el volumen que es 1 á la presión de una atmósfera, se hace $\frac{1}{2}$ á la de dos atmósferas, pero, como entonces se disuelve doble cantidad de gas, será un volumen igual 1, á esta última presión, el que absorba el líquido. Dalton enunció también otra ley que

no es más que un corolario de la precedente; se refiere á las mezclas gaseosas y puede expresarse diciendo: que *los gases mezclados, que no obran químicamente entre sí, se disuelven como si estuvieran solos y en la cantidad que corresponde á la presión parcial que ejercen en la mezcla.* De esta ley se saca partido para demostrar que el aire es mezcla y no combinación. Bunsen ha confirmado la exactitud de la ley de Dalton en varias mezclas gaseosas de óxido y anhídrido carbónicos, de óxido de carbono y gas formeno, y de hidrógeno y anhídrido carbónico.

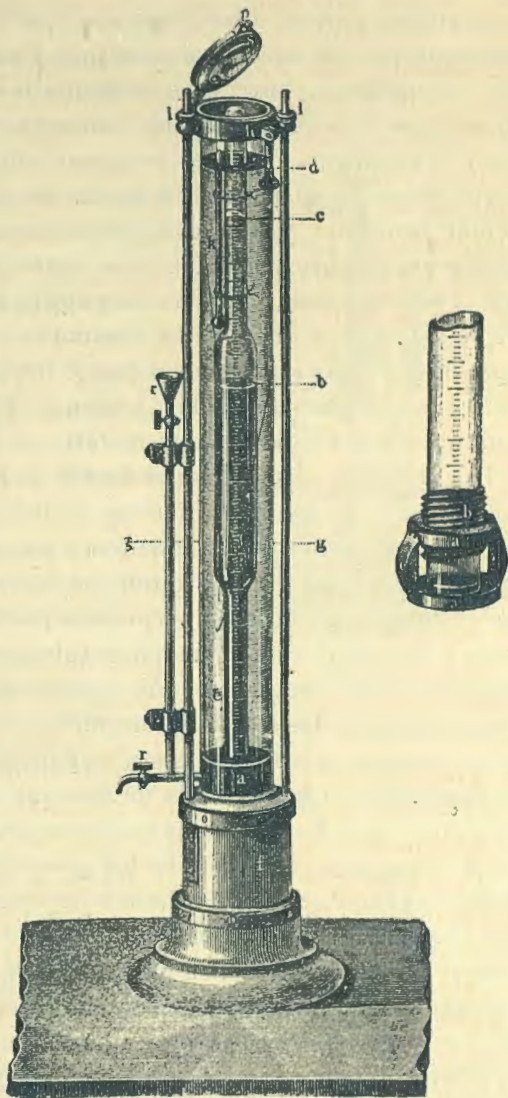
Todos los gases que obedecen á estas leyes se desprenden de las disoluciones cuando disminuye la presión, ó cuando se pone el líquido que los contiene en contacto de un gran volumen de otro gas inerte. Es lo que sucede con las aguas carbónicas, la cerveza, el champagne, etc., en presencia del aire. También se explica por los principios que dejamos expuestos la fácil expulsión de los gases bajo el influjo del calor, que al hervir sus disoluciones no solo disminuye la facultad disolvente del líquido, sino que desarrolla también en su interior multitud de burbujas de vapor ácuo, á cuyo contacto se facilita el desprendimiento gaseoso.

Los gases que son muy solubles en el agua sólo siguen las leyes indicadas dentro de ciertos límites, tal sucede con el amoniaco que empieza á ser proporcionalmente soluble á la presión á la temperatura de 100°. Los hidrácidos forman combinaciones con el agua y tampoco obedecen á las leyes de Dalton y Henry.

El coeficiente de solubilidad ó absorción de los gases se puede considerar de dos maneras, ó en peso, según dejamos definido al tratar de los cuerpos sólidos, ó en volumen, y en este caso representa el volumen de gas, medido á 0° y 760,^{mm} que puede disolver la unidad de volumen del líquido, bajo la presión de una atmósfera. Es fácil pasar de uno á otro coeficiente conociendo el peso específico del cuerpo gaseoso.

Para determinar estos coeficientes se pueden seguir dos métodos, que guardan cierta relación con los usados para las sustancias sólidas. Si los gases son muy solubles, como el cloro, anhídrido sulfuroso, amoniaco, etc., se les hace pasar por agua destilada y hervida, que no contenga aire, procurando que la temperatura del líquido no varíe durante el tiempo necesario para la saturación. Conseguida ésta, se anota la presión barométrica, se toma en seguida un volumen conocido de la disolución y se determina en él la cantidad de gas disuelto por procedimientos analíticos. Cuando el gas no es muy soluble varía poco el volumen del líquido y se puede prescindir de su determinación. En otros casos aumenta considerablemente y es necesario hallar el peso específico de la disolución ó el aumento de peso de una pequeña cantidad de agua saturada de gas.

El coeficiente de absorción de los gases poco solubles se determina con el absorciómetro (fig. 41), aparato empleado por Bunsen, que se reduce en su parte esencial á un tubo eudiométrico dividido en milímetros y bien calibrado. En este tubo, que se llena de mercurio, se introducen, primero, el volúmen conveniente de gas que se mide con las precauciones necesarias, después cierta cantidad de agua destilada y hervida, sin aire, que se pone al contacto de aquél. En seguida se cierra el tubo por su parte inferior y dentro de la misma cuba de mercurio que ha servido para las operaciones anteriores; con este objeto lleva una placa de caucho fija á la armadura metálica de una tuerca que se atornilla en el extremo del tubo y cuyo detalle puede verse en la fig. 42; de suerte que basta mover el eudiómetro al rededor de su eje para abrir ó cerrar el extremo inferior. De la cuba se le lleva al cilindro *g g* que tiene un poco de mercurio en su fondo y agua sola en la parte superior, se cierra todo el aparato con la tapadera *P* y se agita fuertemente para favorecer la absorción. De tiempo en tiempo se abre el cilindro, se hace girar suavemente



Figs. 41 y 42.

el tubo para que comunique el mercurio del eudiómetro con el de la cubeta *a* y se observa el volumen gaseoso. Cuando éste no varía se anota la temperatura del agua exterior y el volúmen del gas no disuelto, con cuyos datos y el conocimiento de la altura de los niveles del mercurio

rio y agua en el interior y el exterior del tubo, y de la presión barométrica se tiene todo lo necesario para calcular el coeficiente de absorción deseado.

La acción mútua de dos sustancias que están en contacto y no obran químicamente entre sí, no siempre va acompañada de cambios de estado como sucede para la disolución, sino que en muchas ocasiones se realiza entre cuerpos que afectan una misma forma de las tres que corresponden á la materia, y muy especialmente las dos flúidas de líquido y gas. En estos casos la sustancia final conserva el estado propio de las primitivas, y se produce á expensas de una acción física desarrollada á su contacto que tiende lo mismo que la disolución á establecer un equilibrio molecular uniforme y una composición homogénea de las masas. A esta mezcla espontánea y más ó menos lenta ó rápida de dos cuerpos que tienen el mismo estado y que no obran químicamente entre sí, se da el nombre de *difusión*. Primero se ha limitado su estudio á los cuerpos líquidos y gases, pero hoy se conocen algunos hechos que quizá permiten extenderlo á las sustancias sólidas, haciendo de esta propiedad un fenómeno común á los tres estados de la materia.

Las primeras observaciones acerca de la difusión de los cuerpos gaseosos fueron hechas por Priestley, Dalton y Berthollet; los tres notaron que los gases tienen gran tendencia á mezclarse, y los experimentos practicados por los dos últimos químicos pusieron en evidencia el hecho de que sustancias gaseosas superpuestas por el orden decreciente de densidades y en comunicación mediante tubos estrechos, llegan á mezclarse y formar un todo homogéneo, aún cuando se las sustraiga á los cambios de temperatura y á las acciones mecánicas favorables para su mezcla. Lo mismo sucede si los gases están separados por un tabique poroso que oponga mayor dificultad á la mezcla que el tubo estrecho. Ya en estos experimentos se había notado que la rapidez de difusión era proporcional á la diferencia de densidad de los gases mezclados, y treinta años más tarde, en 1832 descubrió Graham la ley especial que rige esta clase de fenómenos y que se enuncia diciendo: que *la velocidad de difusión es inversamente proporcional á la raíz cuadrada de la densidad*. Esta ley se cumple cuando comunican los gases á través de tabiques porosos muy delgados ó de un orificio pequeño practicado en lámina metálica de muy poco espesor. Al fenómeno en este último caso se le llama *efusión*. Pero si el movimiento gaseoso se realiza á través de placas espesas, cuyos poros forman largos tubos capilares, no obedece entonces á la ley de Graham á causa del mayor rozamiento, y este caso especial se distingue con el nombre de *transpiración*.

Muchos experimentos pueden realizarse en los cursos para demostrar la difusión gaseosa y el sentido de la ley formulada. La fig. 43 represen-

ta el aparato de que nos servimos en nuestras explicaciones, fácil de preparar en todo laboratorio y propio para una demostración muy concluyente del fenómeno. Dispuesto de la manera que representa el dibujo, se cubre el vaso poroso de pila *V* con una campana de vidrio llena de hidrógeno, y como este gas es tan ligero su difusión hacia el interior del aparato se realiza con tal rapidez que aumenta extraordinariamente la presión y determina la salida de un surtidor de agua por el tubo *a*. Al separar la campana se realiza el fenómeno en sentido inverso, disminuye la presión interior y penetra el aire en burbujas por el mismo tubo. Para el éxito de la demostración es necesario que cierren bien los tapones del frasco, y que si es de corcho el del vaso *V* esté recubierto de una buena capa de barniz de lacre ¹.

Se puede demostrar también el mismo fenómeno con el gas del alumbrado por medio del aparatito que representa la fig. 44, que se reduce á un tubo en *U* con mercurio, provisto en un extremo del vaso de pila poroso *V*, y en el otro de dos alambres de cobre enlazados con una pila y una campanilla eléctrica, de los cuales uno se sumerge siempre en el líquido y el otro sólo cuando sube el nivel por efecto de la difusión. Entonces se cierra el circuito voltáico y toca la campanilla. Para realizar el experimento se dirige una corriente de gas al rededor del vaso poroso por medio de un tubo de goma.

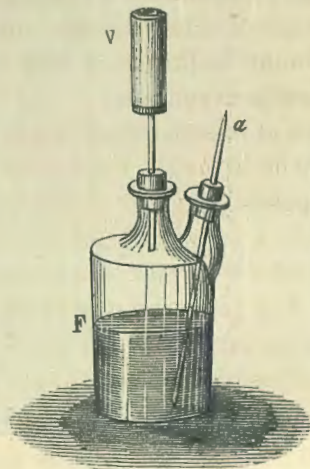


Fig. 43.

En las minas de carbón de piedra se emplea un aparato semejante, el indicador de gas de Ansell, que avisa el desprendimiento del gas formeno y la formación consiguiente de mezclas explosivas.

De la difusión gaseosa se puede sacar partido para aislar gases mezclados que tengan diferente densidad; esta operación se conoce con el nombre de *atmolisis* y á ella se debe el conocimiento exacto de muchos fenómenos de disociación.

La difusión de los líquidos puede realizarse lo mismo que la de las

¹ La difusión gaseosa puede realizarse también á través de membranas coloidales ó líquidas como las de una burbuja, en cuyo caso tiene lugar por efecto de una absorción previa de los gases por el tabique, que permite el movimiento propio de la difusión á través de su masa, hasta que alcanzan las superficies opuestas. En tales condiciones se manifiesta el fenómeno muy lentamente y en sentido contrario al de la ley de Graham. Su demostración experimental puede realizarse con una campana de vidrio tubulada que se cierra por su parte ancha con una lámina de caucho—como la de los globos que sirven de juguete á los niños—y que comunica por la tubulura con un tubo semejante al de la figura 44 y dispuesto como él para cerrar una corriente en cuyo circuito se coloca una campanilla eléctrica. Se introduce la campana dentro de otra más grande llena de anhídrido carbónico, y al cabo de cinco ó diez minutos comienza á tocar la campanilla á causa del aumento de presión debido al fenómeno.

sustancias gaseosas, es decir, por contacto directo, superponiéndolos por el orden decreciente de sus densidades, ó á través de tabiques ó diafragmas de naturaleza especial. Con una disolución de una sal coloreada como el cromato [ó bicromato potásicos, y agua pura pueden observarse muy bién los progresos de la difusión por contacto directo, y hasta estudiar cuantitativamente el fenómeno.

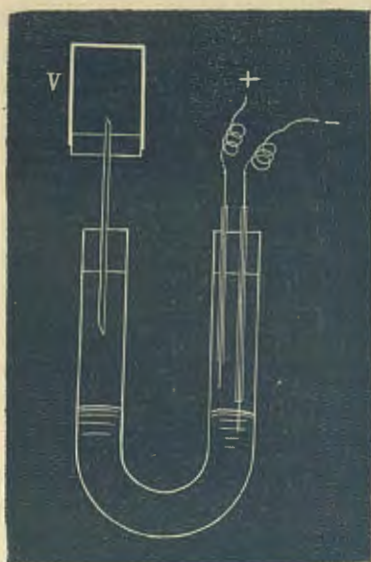


Fig. 44.

Así lo hizo Graham con disoluciones de diversas sales, determinando, de tiempo en tiempo, la cantidad de sustancia sólida contenida en un volúmen dado de líquido, que recogía á diversa altura. De este modo pudo observarse que la rapidez de difusión de las sustancias disueltas es muy variable, y que depende especialmente de su naturaleza. De esta diferencia de difusibilidad se ha sacado partido para la separación de sustancias disueltas en un mismo líquido, y de los trabajos de Graham resulta que es muy fácil de conseguir á través de tabiques de cierta naturaleza. Las sustancias que cristalizan con facilidad son por lo general muy difusibles, y se difunden difícilmente las que no gozan de aquel carácter; por

esto se han dividido los cuerpos en *cristaloides* y *coloides*, agrupando entre los últimos la albúmina, dextrina, gelatina, etc., que toman siempre el estado amorfo. Estas sustancias al convertirse en masa gelatinosa por el enfriamiento de sus disoluciones forman el tabique ó diafragma más adecuado para la difusión de las cristaloides, y á la separación que entonces se efectúa se dá el nombre de *dialisis*. Vasijas de forma variable, que tienen por fondo un tabique coloidal que suele ser de papel pergamino¹, son las que se emplean para este objeto y reciben el nombre de *dializadores*. En su interior se coloca el líquido que contiene la mezcla de cristaloides y coloides y el aparato se sumerge en otra vasija con agua pura, procurando que los líquidos interior y exterior estén al mismo nivel para que el fenómeno no se altere por la diferencia de presión. De este modo se consigue, al cabo de cierto tiempo, la separación completa de los cristaloides que pasan al agua de la vasija exterior. La dialisis es hoy una operación que se realiza con mucha frecuencia lo mismo en el terreno de la ciencia

¹ Esta sustancia debe sus especiales propiedades á la capa de *amiloide* gelatinoso que cubre su superficie, y se prepara metiendo por algunos segundos papel sin cola en una mezcla fría de dos partes de ácido sulfúrico y una de agua, despues se lava con agua, con amoniaco diluido y por último con más agua.

pura que en el de sus aplicaciones. A ella se debe el conocimiento de varios hidratos metálicos solubles, como el férrico y aluminico, y aplicada á la toxicología simplifica y facilita extraordinariamente la investigación de muchas sustancias venenosas ¹.

Algunos hechos se conocen respecto de la difusión de los cuerpos sólidos pero su estudio es aún muy incompleto y debe ser objeto de nuevas investigaciones. Entre los más conocidos puede citarse el paso del carbon á través de crisoles de porcelana. Cuando se calientan con carbon amorfo en polvo impalpable y á temperatura algo elevada, se observa que el carbon atraviesa sus paredes á distancias bastante considerables y á veces por completo. El fenómeno parece análogo en su marcha á la conversión del hierro dulce en acero por cementación, sin que pueda admitirse en este caso la influencia de la afinidad química.

LECCIÓN V

Mecánica molecular y atómica: su concepto y división.—Objeto de la dinámica del átomo: fenómenos que comprende y su clasificación: ejemplos.—Consideraciones generales acerca del concepto actual de la afinidad química—Equivalencia entre el trabajo y el calor.—Trabajo.—Energía.—Energía potencial y actual.—Aplicación de estas nociones al estudio de los fenómenos químicos.—Influencia de las acciones mecánicas sobre la producción de estos mismos fenómenos: sustancias explosivas; combinación de elementos sólidos por la presión ².

Desde que la hipótesis del movimiento molecular y atómico de los cuerpos sirve para la explicación de los fenómenos físicos y químicos,

¹ Para más detalles sobre el particular puede consultarse la excelente Memoria titulada *Historia y juicio crítico de la dialisis considerada como procedimiento analítico*, escrita por nuestro querido catedrático y respetable amigo el Dr. D. Manuel Saenz Díez, profesor de la Universidad de Madrid, y premiada por la Academia Médico Quirúrgica Matritense el año 1866.

² Advertimos á los que leyeren esta lección, y alguna de las siguientes, que no les hemos dado la forma que tienen por el vano prurito de la novedad. Creemos, por el contrario, que no debe el profesor llevar al terreno de la enseñanza los últimos figurines de la moda científica: pero sí que está obligado á exponer la ciencia en la forma y concepto propios de su época y á marcar los nuevos senderos que recorre caminando hácia su constitución definitiva. De este modo se evitan desencantos funestos á los jóvenes, que al concluir su carrera hallanse obligados á veces á vaciar sus conocimientos en nuevos moldes, distintos de los de la enseñanza recibida, pero quizá más conformes que los de ella al espíritu científico de su tiempo. Escúdanos, además, en este caso autoridades de primer orden, y muy especialmente la del sábio profesor de la Universidad de Tubinga Dr. Lothar Meyer, que en las dos últimas ediciones de su obra *Die moderne Theorie der Chemie*, publicadas con un año de intervalo, adopta nuestro mismo criterio, y expone el estudio general de los fenómenos químicos bajo un ó den de ideas muy semejante al que hace años nos sirve en nuestras explicaciones. Decimos esto no por pura vanagloria, pues hemos tenido mucho que aprender en la obra ya citada, sino en descargo de algunas observaciones que quizá pudieran dirigírsenos.

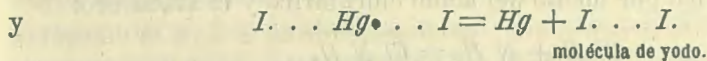
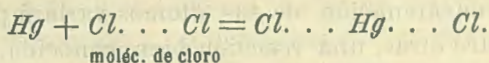
las ciencias que en ellos se ocupan tienden más y más á caer bajo el dominio de la mecánica. Todos los cambios de propiedades y composición que se verifican en los cuerpos deben atribuirse, pues, á modificaciones habidas en la posición y encadenamiento de sus moléculas ó de sus átomos, y su estudio formará, por lo tanto, el especial objeto de la mecánica molecular y atómica. En ellas deben admitirse las mismas divisiones que en la mecánica pura, porque en unos casos convendrá estudiar las condiciones de equilibrio de los átomos y de las moléculas, y en otros las especiales de su movimiento ó de las fuerzas que lo determinan. Estas dos divisiones de estática y dinámica molecular y atómica están por consiguiente perfectamente establecidas y bien deslindadas, pero no sucede lo mismo con los asuntos especiales de que tratan, en los que se nota á veces alguna confusión. No cabe duda de que, los fenómenos de cohesión, cambios de estado, cristalización, disolución, absorción, difusión, etc., pertenecen á la mecánica molecular; que aquellos otros en que varía la composición atómica de las moléculas son el particular objeto de la mecánica del átomo, pero entre ambos dominios encontramos el formado por un grupo particular de fenómenos, como los de las combinaciones intermoleculares, del agua de cristalización, de la isomeria y modificaciones alotrópicas, que no pueden colocarse de un modo especial en ninguna de las divisiones anteriores, y que forman su anillo de tránsito estableciendo entre ellas marcada gradación.

Por de pronto es nuestro objeto tratar aquí de las condiciones generales de aquellos fenómenos que, perteneciendo de lleno á la mecánica atómica, caracterizan especialmente el estudio de la química, y que atribuidos al movimiento de los átomos y á la fuerza que lo determina forman el objeto de su dinámica especial. Estos fenómenos pueden dividirse en dos grupos principales, el de la *combinación* y el de la *descomposición*, dando á entrambas expresiones el sentido expuesto en la lección primera.

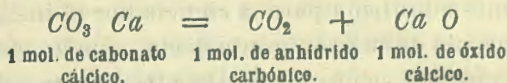
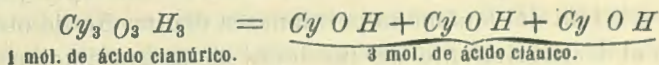
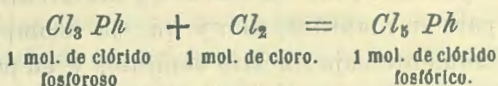
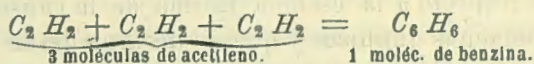
La combinación puede realizarse de dos modos: primero, por *síntesis pura*, es decir, por la unión inmediata de los átomos que constituyen la molécula; y segundo por *adición* de varias moléculas que forman otra más compleja, ó de nuevos átomos á la molécula primitiva. La descomposición tiene lugar: por separación de los átomos que forman la molécula; por separación de la molécula primitiva en otras iguales ó desiguales, y finalmente por la pérdida de uno ó más átomos procedentes de una molécula. Pueden realizarse también la combinación y la descomposición simultáneamente cuando los átomos que obran sobre la molécula separan, para entrar en ella, á otros que les son equivalentes, en cuyo caso se dá al fenómeno el nombre de *sustitución*. Pero ésta, rara vez es sencilla, es decir, de un átomo por otro; por lo general se realiza entre

moléculas que se descomponen y cambian después sus respectivos elementos; el fenómeno se conoce con el nombre de *doble descomposición* y es el más frecuente; á él reducía Gerhardt todas las reacciones químicas. En otros casos se atribuye al cambio de concatenación de los átomos, que forman la molécula, los fenómenos observados, y así se explican las modificaciones *isoméricas*.

Estas son las formas principales y más sencillas á que pueden reducirse todos los cambios de composición química. En la práctica se observan generalmente reacciones más complicadas y alguno de los casos anteriores se presenta rarísima vez. La pura síntesis, la formación de una molécula por la unión directa de sus átomos y el aislamiento de estos en el momento de la descomposición, apenas se realiza en ningún caso, porque son muy pocos los elementos formados por moléculas monoatómicas, (constituidas por un sólo átomo), y dada aún esta circunstancia el fenómeno no es tan sencillo, porque va precedido de la descomposición previa de la molécula de uno de los elementos en el acto de combinarse, y acompañado de la formación de esta misma molécula cuando el compuesto se destruye. Así sucede en la unión del cloro con el mercurio y en la descomposición del yoduro mercúrico; entrambas reacciones pueden representarse de este modo:



La unión de dos ó más moléculas iguales ó desiguales para formar una sola, y su correspondiente descomposición son casos que se presentan con mucha frecuencia, y á los que corresponden gran número de reacciones químicas, entre ellas pueden servir de ejemplo las siguientes:

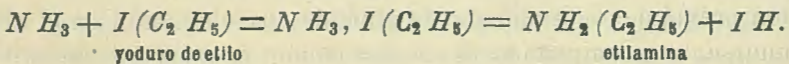


A la doble descomposición pertenece el mayor número de reacciones químicas y muchos casos que pudieran considerarse de síntesis directa,

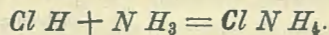
entre ellos la formación del ácido clorhídrico por medio de sus elementos, que solo puede explicarse, bajo el punto de vista de las relaciones volumétricas y según veremos más adelante, admitiendo la biatomicidad¹ de las moléculas de cloro é hidrógeno, en cuyo caso el fenómeno se reduce á una doble descomposición en esta forma:



En algunos casos parece que la doble descomposición va precedida de una adición intermolecular más ó ménos estable que facilita aquel fenómeno colocando las moléculas á muy pequeña distancia y en condiciones de que puedan obrar las fuerzas que lo determinan. Así explica Kekulé la formación de las aminas por medio del amoniaco y de los éteres yodhídricos, y admite la unión intermolecular de estas dos sustancias que se desdoblan después en la amina respectiva y el correspondiente hidrácido:



El mecanismo de estas combinaciones intermoleculares no está aún bien conocido, y cuando no van seguidas de doble descomposición cabe dudar que las moléculas primitivas tengan existencia real en la del nuevo compuesto. La concatenación de sus átomos variará probablemente, y así se explica, entre otras, una reacción bien conocida, la de la síntesis del cloruro amónico por medio del ácido clorhídrico y el amoniaco:



Los fenómenos de alotropia é isomeria se atribuyen á cambios realizados en el encadenamiento atómico de la molécula, y ya nos ocuparemos de ellos al tratar de la teoría de la cuantivalencia, que permite explicar hoy el estado especial de equilibrio de los átomos.

Nada sabemos respecto á la esencia íntima de la causa ó fuerza que determina los fenómenos químicos y que se designa desde muy antiguo con el nombre de *afinidad*. Pero sus efectos, y las circunstancias especiales que requiere para su manifestación y que la acompañan en muchos casos, caen perfectamente bajo nuestro dominio, y su particular estudio podrá conducirnos muy bien al conocimiento de sus leyes por más que la esencia original del fenómeno permanezca oculta. No de otro modo se ha llegado al descubrimiento de las leyes de la gravitacion universal, verdad sólidamente adquirida para la ciencia por el insigne Newton, que con la modestia propia de su gran génio decía, que los fenómenos tenían lugar *como* si los cuerpos se atrajeran, sin atreverse, no obstante, á formu-

¹ Usamos la palabra atomicidad en el sentido etimológico y nunca como sinónima de dinamicidad ó cuantivalencia.

lar hipótesis sobre la naturaleza de aquella atracción especial. También la afinidad parece ser una fuerza atractiva que sólo se desenvuelve á distancias infinitamente pequeñas, pero nuestra ignorancia en este punto no ha de servir de obstáculo para que examinando detenidamente sus efectos y las circunstancias que les preceden y acompañan, busquemos en su equivalencia con fenómenos ya conocidos una medida especial para su fuerza ó intensidad. Y facilitan mucho este trabajo, augurando un porvenir glorioso, los principios fundamentales que constituyen hoy la economía esencial de las ciencias físicas. No se conoce la naturaleza de la afinidad, pero hay mucho adelantado para descubrirla en su día. Repugna por de pronto la idea de que sea una fuerza especial, abstracta, ente de razón al que con frecuencia concedamos existencia real objetiva; la Ciencia moderna desdeña semejantes creaciones, cuando por todas partes encuentra la unidad de origen en el seno inmenso de la multitud de fenómenos. El principio de la conservación de la energía, que debemos á la gran revolución científica provocada en nuestro siglo por el descubrimiento del equivalente mecánico del calor y de la termodinámica, nos obliga á concebir la afinidad química como una nueva forma de la energía, trasformable en manifestaciones mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas, cuyos fenómenos pueden servirle en muchos casos de medida especial. Y por esto á la afinidad química se aplican los principios fundamentales propios de la energía y las divisiones que de ella se admiten. Entre los primeros hay uno que desarrollaremos especialmente al tratar de la Termoquímica, y que establece la equivalencia calorífica del trabajo ó la mecánica del calor. Este principio se enuncia diciendo, que *siempre que un trabajo se realiza una cantidad proporcional de calor se produce y vice-versa*, de suerte que en un sistema sustraído á las influencias exteriores la suma de energías permanece invariable y sólo hay lugar á su mútua transformación. Con la palabra *trabajo* se expresa, en este caso, todo cambio de lugar realizado por un sistema material en oposición á fuerzas que lo impidan, y con la de *energía* la capacidad para producir el trabajo.

Considerada la energía como el fondo común de todos los fenómenos y el origen fundamental de todas las fuerzas, se manifiesta siempre bajo dos estados perfectamente trasformables que podemos observar en cualquier caso. Unas veces se halla como almacenada en los cuerpos sin producir ningún trabajo, pero en condiciones excelentes para desarrollarlo bajo el influjo de las menores causas ocasionales; es la llamada *energía potencial* ó de posición. En otros casos se desenvuelve bajo la forma de movimiento produciendo un trabajo y se designa con los nombres de *energía actual*, *cinética* ó *fuerza viva*. Una piedra colocada á cierta altura sobre la superficie del suelo, y mantenida allí por cualquier obstáculo, es un depósito de energía potencial, en ella se encuentra condensada toda

la energía actual ó fuerza viva que se empleó para elevarla á aquel punto, y que es capaz de desarrollar en su descenso cuando cese la causa que allí la retiene. Estas dos clases de energía experimentan una mútua y completa transformación, que podemos estudiar en el mismo ejemplo de la piedra, ya citado. Á medida que la energía actual disminuye la potencial aumenta y viceversa. Si la piedra, lanzada verticalmente hácia el punto en donde se encuentra, ha ido perdiendo poco á poco en su trayecto la fuerza viva ó energía actual que se le comunicó en un principio, ha ganado en cambio energía potencial elevándose, y la suma total de sus energías en cualquier fase del movimiento será siempre una cantidad constante. La energía de posición se mide por la fuerza viva total que es capaz de desarrollar al transformarse en la modificación cinética, y ésta, ó sea la fuerza viva tiene por expresión

$$\frac{mv^2}{2}$$

es decir la mitad del producto de la masa por el cuadrado de la velocidad.

Apliquemos ahora estas nociones á la explicación de los fenómenos químicos. De dos maneras se puede concebir la afinidad, ya como una fuerza atractiva especial, ó bien como resultado de la influencia recíproca de las formas de movimiento propias de los átomos elementales. En el primer caso pertenece á la categoría de energía potencial, que se cambia por el hecho de la combinación en cinética, adoptando generalmente una de las formas más comunes en esta última cual es la de movimiento calorífico. En la segunda hipótesis aparece la afinidad como una especie de energía actual, sólo transformable en manifestaciones sensibles y especialmente en calor por el acto de la combinación. La descomposición se explica en entrambos casos por las transformaciones inversas.

Fácil es concebir, partiendo de estas ideas, que fenómenos químicos acompañados de manifestaciones muy enérgicas, se realicen por la sola influencia de causas ocasionales insignificantes, de la misma manera que la roca desprendida de lo alto de una montaña puede sembrar la consternación en el pacífico vecindario del valle, sin que sus efectos procedan de la causa ocasional que les ha determinado, y si sólo de la gran elevación á que la roca se hallaba. Una pequeña chispa eléctrica ó el débil calor de una bugía producen rápidamente la explosión de cualquier volúmen de mezcla detonante, y sus efectos pueden ser desastrosos en determinadas condiciones, como acaece con frecuencia en las minas de carbon de piedra y en el interior de algunos edificios. En estos casos la causa inmediata del fenómeno sólo influye obligando á la energía po-

1 Palabra derivada de la voz griega *κινέω*, que significa mover.

tencial acumulada en los cuerpos á transformarse con rapidez en fuerza viva. Y, si en la combinación tenemos generalmente transformaciones de este género, para el caso recíproco de la descomposición ocurre con frecuencia el cambio inverso. El agua puede descomponerse en sus dos elementos hidrógeno y oxígeno, pero es necesario para restituirlos al estado de mezcla una gran dosis de energía actual—calorífica ó eléctrica—capaz de acumularse en aquellos elementos bajo la forma potencial sustraéndolos á su atracción recíproca. No todas las combinaciones y descomposiciones se realizan en el sentido que acabamos de expresar, pero á él obedece el mayor número segun veremos más adelante.

Por estos ejemplos se comprende que la acción química procede casi siempre ¹ de dos causas, una fundamental, la afinidad, cuya naturaleza nos es desconocida, y otra las circunstancias externas que pueden ser muy variables y de influencia distinta en la producción del fenómeno. El estudio de estas últimas es de la mayor importancia, y á él se refieren todos los conocimientos que poseemos dentro de lo que pudiera llamarse la teoría de la afinidad. Pero para concebir mejor la relación que existe entre esta fuerza y los agentes que la modifican, conviene tener en cuenta las explicaciones anteriores, refiriendo á ellas los fenómenos observados y mostrando, siempre que sea posible, su mútua transformación y en algunos casos su equivalencia. Fieles á estos propósitos estudiaremos en seguida la influencia que en los fenómenos químicos desempeñan las acciones mecánicas, el calor, la luz y la electricidad, sin olvidarnos tampoco del influjo especial de las masas, que desde hace algunos años es objeto de predilección y estudio por parte de químicos muy notables.

Hace ya tiempo que se utilizan las acciones mecánicas para producir fenómenos químicos, especialmente de descomposición, acompañados en muchos casos de explosiones más ó ménos violentas. El choque, la vibración, la presión, el simple contacto ó una trepidación cualquiera pueden romper en ocasiones el equilibrio inestable propio de las moléculas ó de los átomos de ciertos cuerpos, y originar su inmediata modificación. A conflicto molecular debe, atribuirse únicamente el cambio de propiedades que experimentan algunas sustancias, como el azufre prismático, el anhídrido arsenioso vítreo y el hierro fibroso, cuando pasan respectivamente á los estados octaédrico, porcelánico y cristalino; también pertenecen á él los fenómenos de cristalización de disoluciones sobresaturadas, y algunos otros en que no se altera la naturaleza química del cuerpo.

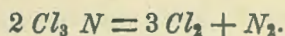
Se refieren á su vez á cambio de posición de equilibrio de los átomos,

¹ Aún en los casos en que la acción química se desenvuelve al simple contacto es fácil reconocer muchas veces la influencia de causas externas. El fósforo luce en la oscuridad en el aire atmosférico, y no lo verifica en el oxígeno puro sino cuando la presión gaseosa se reduce á $\frac{1}{8}$ próximamente de la normal. La presión juega, pues, en el fenómeno un papel importantísimo.

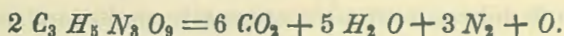
modificaciones mucho más profundas, como las que provocan en los cuerpos explosivos acciones mecánicas muy ligeras. Es de observar que las sustancias que gozan de este carácter tienen de común ciertos elementos y hasta las condiciones generales de formación. Hállase con frecuencia en ellas el oxígeno, en bastante cantidad, unido á elementos que le son poco afines, como el nitrógeno y el cloro, y suelen contener también carbono é hidrógeno, que hacen de materiales combustibles en el acto de la descomposición. Estas sustancias se forman generalmente con absorción de calor, y pertenecen á la categoría de las endotérmicas, según Berthelot; así es que se destruyen con facilidad sin el empleo de ninguna energía extraña, á veces espontáneamente, porque hay más energía potencial en la combinación que en los elementos separados, ó en los nuevos compuestos que puedan originarse. La descomposición de sustancias explosivas, cuya molécula está formada por oxígeno y elementos combustibles, parece ser muy análoga á la de las mezclas que gozan del mismo carácter, como por ejemplo la pólvora, sin otra diferencia, que en este caso los elementos se hallan mezclados mecánicamente y en el primero forman parte de una sola molécula. Las causas mecánicas que pueden determinar la descomposición de éstos cuerpos son muy variables, y los efectos del fenómeno, especialmente en la explosión, es decir, cuando se desarrollan productos gaseosos, dependen no sólo de la naturaleza de la acción determinante, sino también de los obstáculos que se opongan á la súbita expansión de los gases. Así se explica que el calor y la vibración ó choque no siempre produzcan en las sustancias explosivas los mismos resultados. La nitroglicerina arde tranquilamente cuando se la aproxima una cerilla encendida, y hace explosión por un choque violento. Es de observar que hasta la naturaleza de este choque ha de ser de condición determinada, y capaz de provocar un movimiento vibratorio de cierta velocidad, sin el cuál el fenómeno no se verifica, y es natural que así suceda, porque sólo excediendo los límites ordinarios de la vibración de los átomos en el compuesto, es cómo pueden penetrar aquellos en la esfera atractiva de otros elementos que les sean afines y provocar la descomposición. La naturaleza de los obstáculos influye particularmenté en los efectos mecánicos del fenómeno variándolos de un modo notable. La explosión del cloruro de nitrógeno cubierto por una capa delgada de agua determina efectos muy violentos, y apenas es más enérgica que la de la diodamida cuando aquella sustancia se destruye al contacto del aire libre. Obran los obstáculos, en tales casos, provocando un rápido retroceso de las partículas gaseosas al chocar con ellos, y la comunicación consiguiente de su movimiento al resto de la sustancia aún no descompuesta.

La estabilidad de las combinaciones explosivas es muy variable y no depende siempre de las mismas causas. Sobre ella influyen la naturaleza,

el número y la concatenación especial de los átomos que forman la molécula, además del movimiento propio de cada uno de ellos. En las combinaciones sencillas, es decir, formadas por un corto número de átomos, como el sulfuro, cloruro y ioduro de nitrógeno, parece que se puede juzgar de la facilidad de su descomposición por la diferencia que existe entre las afinidades empeñadas para constituir el compuesto y las no satisfechas que tienden á regenerar la molécula de los elementos libres. Los átomos de cloro y de nitrógeno de la tricoloramida, por ejemplo, tienen mayor tendencia á combinarse consigo mismos para formar las moléculas de cloro y de nitrógeno, que no á estar enlazados entre sí en el citado compuesto; esto explica su inestabilidad y la prontitud con que se destruye según la reacción siguiente:



En combinaciones más complicadas, que contienen oxígeno y elementos combustibles, la facilidad de la explosión aumenta á medida que crece el número de átomos de oxígeno y se aproxima al necesario para una combustión completa. Esto es lo que sucede con los éteres nítricos de la glicerina, cuya capacidad detonante se vá elevando hasta el trinitrato ó sea la nitroglicerina $(NO_3)_3 C_3 H_5$, que se descompone con arreglo á la reacción siguiente:



El encadenamiento atómico de la molécula influye también en este caso, y la reacción expresada no podría concebirse si el oxígeno se hallara directamente unido al carbono é hidrógeno contenidos en la primitiva sustancia.

Acabamos de examinar los efectos que en las sustancias explosivas, provocan las acciones mecánicas, como el choque, la presión, etc.; pero estas causas no se limitan siempre á producir descomposiciones, sino que determinan, por el contrario, en muchos casos la unión de varios elementos. Y sin referirnos á la activa influencia que ejerce la presión en las disociaciones y de que ya hablaremos más adelante, conviene indicar aquí los felices resultados que con ella se han conseguido para producir la combinación de sustancias sólidas. De los repetidos trabajos realizados en este sentido por el distinguido belga Spring, resulta, que puede conseguirse la formación de aleaciones metálicas, de sulfuros y arseniuros con sólo someter á una presión de algunos miles de atmósferas los elementos de dichas sustancias finamente pulverizados y mezclados en cantidades proporcionales á la relación de los pesos atómicos. Es de observar que la cantidad de combinación formada aumenta repitiendo las compresiones, y por esto se reduce á polvo fino la masa obtenida en

cada experimento antes de someterla á nueva presión. De este modo, empleando presiones variables entre 7.500 y 6.500 atmósferas, se ha logrado la formación de aleaciones fácilmente fusibles como las de Wood y de Rose, y también la de los sulfuros y arseniuros de algunos metales. El mismo Spring ha demostrado hace poco que no se puede atribuir el éxito de la compresión al calor que por tal motivo se desarrolla, pues aún para grandes presiones es tan poco considerable que no excede en ocho ó nueve grados á la temperatura del ambiente ¹.

LECCIÓN VI

CALOR: Transformación de la energía química en energía calorífica; reacciones exotérmicas y endotérmicas. Termoquímica: dificultad de sus investigaciones. Estudio de sus principios fundamentales y de las consecuencias y aplicaciones más importantes que de ellos se derivan. Breve idea acerca de los aparatos que se usan en las determinaciones termoquímicas: calorímetros de mercurio, de hielo de Bunsen, y de Berthelot.

Mucho tiempo hace que se consideran las manifestaciones térmicas como características de los fenómenos químicos, pero la influencia especial é importante del calor en estos casos solo pudo concebirse con claridad desde que se aplicó el principio de la conservación de la energía al estudio de la química. Si suponemos que la afinidad es, como se ha indicado en la lección anterior, una especie de energía potencial que existe en los cuerpos antes de la combinación, el calor producido por efecto de ésta será el resultado de la transformación de aquella energía en cinética y dará por lo tanto la medida de la afinidad correspondiente á los cuerpos combinados. Pero esta medida no es absoluta ni mucho menos, porque graves dificultades se oponen á su exacta valuación. Desconocemos en primer lugar la ley especial de dicha fuerza, considerada como atractiva, y tampoco nos es posible determinarla por medios análogos á los que se aplican al movimiento de los cuerpos graves en su descenso ó al de los astros bajo el influjo de la gravitación universal. La afinidad se desenvuelve á distancias inapreciables, exige para su manifestación el contacto más íntimo, y no es por lo tanto dable hallar su dependencia racional con las variaciones de distancia, que tan bien se conoce para la gravitación. Sería necesario además saber si la atracción química aumenta del mismo modo para los átomos de todos los cuerpos con la disminución de distancia, pues solo así podríamos juzgar, en muchos casos, de su re-

¹ Para más detalles pueden consultarse el *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* XVII—1285—1287 y la *CRÓNICA CIENTÍFICA*, t. VII, pág. 231.