

PUBLICACIONES DE LA «CRÓNICA CIENTÍFICA»

ADELANTOS
DE LAS
CIENCIAS QUÍMICAS,

COLECCION DE ARTÍCULOS

PUBLICADOS EN LA

CRÓNICA CIENTÍFICA

POR

D. EUGENIO MASCAREÑAS Y HERNANDEZ,

DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICO-QUÍMICAS
Y CATEDRÁTICO NUMERARIO, POR OPOSICION, DE QUÍMICA INORGÁNICA EN LA FACULTAD
DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA.

BARCELONA:

REDACCION Y ADMINISTRACION DE LA «CRÓNICA CIENTÍFICA»

CALLE DE FONTANELLA, NÚMERO 28.

1881.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0701678097

ADELANTOS DE LAS CIENCIAS QUÍMICAS.

Nadie que contemple con mirada imparcial y serena el progreso de la química en el presente siglo, podrá desconocer la importancia de su estudio, aplicable más que otro alguno á las artes é industrias, cuya faz cambia de una manera prodigiosa agotando los recursos de la naturaleza, y ofreciendo al hombre medios admirables é ingeniosos para la realizacion de los fines de una civilizacion cada vez mas avanzada y mas completa. Desconocer las ventajas que reporta su estudio en la actualidad, y las que la sociedad recoge de la acertada aplicacion de sus principios, es cerrar los ojos á la luz de la razon y querer borrar la huella de los siglos trasladándose á épocas incultas, en las que se considerarían poco menos que milagrosos los adelantos modernos con los que nos hallamos mas familiarizados. Prueba bien elocuente de la importancia que estamos proclamando, nos la ofrecen los gobiernos de casi todos los paises, al favorecer muy señaladamente estos estudios, creando nuevos y suntuosos laboratorios, multiplicando el número de cátedras, y presentando por todas partes poderosos estímulos, que sirvan de noble emulacion á la inteligencia y al saber de los que á aquellos se dedican. Así no es de extrañar el adelanto y progreso que en la direccion científica señalada, observamos en Alemania, Rusia, Inglaterra, Italia, Francia, y hasta en el mismo Portugal mejor librado que nosotros, sin duda alguna, bajo el punto de vista á que nos referimos. Los resultados que de semejante conducta se derivan, muéstranse patentes al contemplar el admirable número de revistas que al estudio de la química se consagran, y las numerosas publicaciones que sobre el dominio de la citada Ciencia ven la luz pública de continuo, en los paises indicados.

Nosotros, entretanto, espectadores impasibles de tales progresos, permanecemos en la inaccion mas completa, y sin conceder á dichos estudios la importancia que en sí reclaman, y sin ofrecer á los que á ellos se dedican los estímulos de que há siempre menester la inteligencia, para no desmayar en las luchas y es-

fuerzos que necesariamente debe vencer cuando á la adquisicion de la verdad se consagra, ni allegamos al progreso universal de los citados estudios el contingente de nuestra actividad, ni siquiera nos esforzamos por seguir paso á paso á la Ciencia en su continuo é incesante desenvolvimiento. Las consecuencias de esta conducta no pueden menos de revelarse en el atraso notable, y en la marcada decadencia que dichos conocimientos ofrecen en nuestra desdichada nacion. Mucho debe exigirse á los gobiernos para su levantamiento y mejora; sin su poderosa influencia y apoyo, casi nos parece imposible puedan remediarse los males que señalamos; males que, dicho sea de paso, son de pocos conocidos, ó al menos lamentados, pero cuyas fatales consecuencias llegan hasta el corazon de nuestra querida patria, que ve explotados por manos extranjeras los manantiales mas fecundos de su poderío y riqueza. Pero, por mucho que pueda y deba esperarse de los gobiernos, la iniciativa particular no ha de permanecer inerte, abandonada en un todo á los proyectos que aquellos piensen ó lleguen á realizar, sino que, por el contrario, debe mostrarse afanosa de contribuir por su parte al levantamiento de estos estudios cuya decadencia lamentamos. Bajo este último punto de vista, nadie tan interesado como aquellos que á la enseñanza de dichas ciencias se consagran, y de ahí que nos consideremos obligados á hacer cuanto nos sea posible, en la limitada esfera de nuestros conocimientos y actividad, para la consecucion de los fines ya citados. Así mismo aconsejamos á todos aquellos que en la noble y difícil mision de la enseñanza nos acompañan, á que dirijan sus eficaces esfuerzos por la misma senda; y aún cuando el consejo carezca de valor por la persona que le ofrece, falta de aquellas condiciones que imprimen á las palabras autoridad y que obligan á la obediencia, concédasele al ménos el que nunca puede negarse á toda idea levantada que solo mira á los sagrados fines de la Ciencia y de la enseñanza.

Tales son los propósitos que nos impulsan á la publicacion de los artículos que comenzamos hoy á dar á luz. En ellos verán nuestros lectores los principales adelantos que en el dominio de la Ciencia química nos ofrecen las Revistas mas escogidas de la culta Alemania. Los trabajos que en dicho país se realizan tienen para nosotros una predileccion especial, hija del profundo convencimiento, cada dia mas arraigado en nuestro espíritu, de la superioridad que distingue á la citada nacion, en todo aquello que al orden de la inteligencia bajo sus diversas manifestacio-

nes se refiere. Si al verter á nuestro idioma los trabajos de sus distinguidos sabios, nos aproximamos siquiera al logro de los fines arriba expresados, hallarán cumplida recompensa nuestros esfuerzos y cabal satisfaccion nuestras desinteresadas aspiraciones.

DETERMINACION CUANTITATIVA DEL ZINC.

Hace ya tiempo que la precipitacion electrolítica de los metales viene utilizándose para su determinacion cuantitativa. El trabajo más notable efectuado en este sentido y del que tenemos noticia es debido á Luckow, quien ha ideado sobre dicho principio un procedimiento clásico para la determinacion del cobre, optando al premio ofrecido con dicho objeto en el año de 1868 por la Sociedad minera de Mansfeld en Eisleben (Prusia). No es nuestro objeto entrar en detalles acerca del referido método, pero sí debemos citarle porque ha servido de punto de partida á otros químicos para la aplicacion mas general del principio en que aquel se funda.

Apoyados en la misma idea y utilizando los aparatos de que Luckow hace uso para la determinacion del cobre, han fundado los químicos rusos F. Beilstein y L. Jawein ¹ el procedimiento que vamos á indicar á continuacion y que se refiere al zinc.

En el año 1865 anunció Luckow, que podia precipitarse por completo el zinc de sus disoluciones neutras en presencia del acetato sódico, pero sin manifestar las condiciones y detalles necesarios para la práctica de estas experiencias. Wrightson más tarde recomienda para el mismo objeto, el empleo de una disolucion amoniacal de sulfato, y posteriormente Parodi y Mascazzini aconsejan la precipitacion electrolítica del zinc de una disolucion de sulfato á la cual se agrega acetato amónico en exceso.

Los trabajos mas exactos que sobre este particular se han realizado son debidos á Riche. Segun dicho autor, la precipitacion debe hacerse con una disolucion del sulfato, acidulada con algunas gotas de ácido sulfúrico y en presencia de una gran cantidad, cinco gramos, de sulfato amónico. La adicion de este sulfato debe renovarse de tiempo en tiempo cuando la cantidad de zinc sea considerable. Los resultados obtenidos con una disolucion acética dejan mucho que desear, y cuando se emplea una amoniacal para la precipitacion del zinc, este se separa en trozos sin coherencia. La determinacion de pequeñas cantidades

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gessellschaft*. XII. 446.

—de 12 á 20 miligramos—puede realizarse fácilmente por todos los diversos métodos.

Las nuevas observaciones llevadas á cabo en el Instituto tecnológico de S. Petersburgo por los químicos Beilstein y Jawein coinciden por lo comun con las de Riche. Segun ellas, la separacion electrolítica del zinc en una disolucion acética ó amoniaca es muy lenta, y para cantidades algun tanto considerables se hace poco ventajosa. Empleando por el contrario disoluciones de sulfato débilmente aciduladas, la reduccion del zinc es muy rápida, pero los resultados obtenidos son poco exactos. El metal se oxida en este caso con suma facilidad, y su separacion del líquido ácido no puede efectuarse sin pérdidas inevitables. Para obtener un zinc poco oxidable, adoptan los químicos rusos ya citados, la siguiente marcha:

A una disolucion de nitrato ó de sulfato zincico agregan carbonato sódico hasta la formacion de un precipitado, y despues la cantidad de cianuro potásico en disolucion, que sea necesaria, para obtener un líquido trasparente. En él se sumergen los electrodos de platino¹ que cierran el circuito de una pila de Bunsen de cuatro elementos. Cuando el volúmen del líquido es pequeño, este se calienta fuertemente, y para evitarlo colócase el vaso de precipitados que le contiene dentro de otra vasija con agua. Los elementos empleados en estas investigaciones, constaban de cilindros de zinc de 0^m,155 de altura y el carbon se sumergia en ácido nítrico.² Por término medio la precipitacion de 0^m,1 de zinc exige una hora; puede medirse por lo tanto la duracion de la experiencia. Cuando ya se supone precipitado todo el zinc se separan los electrodos de la disolucion. El cono de platino que contiene el metal depositado, se lava primero con agua, despues con alcohol y por último con éter, desecándose finalmente bajo un exicator. El zinc así preparado puede desecarse largas horas en un baño de aire á 100° sin experimentar oxidacion. El aumento de peso del cono de platino, representa la cantidad de zinc precipitada. Para limpiarle despues de hecha la pe-

¹ Estos electrodos, que son los empleados por Luckow para la determinacion del cobre, consisten en un tronco de cono abierto por sus dos bases y en una espiral, ambos se sumergen en el vaso de precipitados que contiene el problema, de suerte que la espiral se halle dentro del cono, pero sin tocarse. Este se pone en comunicacion con el polo negativo y aquella con el positivo de la pila. Su peso es de veinte, y de diez y seis gramos respectivamente.—E. M.

² En lugar del ácido nítrico puede emplearse el líquido obtenido con la siguiente fórmula: 4 p. de ácido sulfúrico, 3 p. de bicromato potásico y 18 p. de agua (Poggen-dorf). Con él se evita la formacion de los vapores nitrosos, resultando una pila bastante enérgica.—E. M.

sada, se le trata con ácido clorhídrico ó nítrico, y una vez disuelto el zinc y reducido dicho electrodo á su primitivo estado se le pesa, sumergiéndole de nuevo en la disolucion del problema. De este modo comprobamos si la precipitacion ha sido completa.

En las primeras experiencias practicadas por los referidos químicos se realizaba esta comprobacion sin separar el zinc que recubria al electrodo, pero la reduccion del metal que áun pudiera existir en el liquido primitivo, se retardaba de este modo considerablemente. Así, pues, la pequeña pérdida de tiempo que exige la disolucion del zinc y la pesada del electrodo, hállase suficientemente compensada por la rápida separacion del metal referido. Empleando tan solo dos elementos Bunsen de las dimensiones ya citadas la operacion marcha con suma lentitud.

Un fenómeno se observa en la superficie de los electrodos de platino despues de la disolucion del zinc, y consiste en la presencia de unas manchas negras que son debidas á platino finamente dividido. La explicacion mas satisfactoria de este hecho, hállase en la existencia probable de una aleacion de este último metal con parte de zinc precipitado, la cual destruida por el ácido nítrico ó clorhídrico, abandona el metal inatacable al estado de fina division.

Varias análisis llevadas á cabo por los referidos químicos rusos sirven de comprobacion á su trabajo. En una de ellas tomaron 30^{cc} de una disolucion de sulfato zincico, que sometida á su procedimiento electrolítico, dió un precipitado de 0^{gr},5225 de zinc. Un volumen igual de dicha disolucion, precipitado con carbonato sódico, proporcionó 0^{gr},6523 de óxido que equivalen á 0^{gr},5234 de metal.

Practicaron además un análisis del laton; disolvieron con tal objeto 0^{gr},8017 de dicha sustancia en ácido nítrico, evaporaron la disolucion hasta sequedad y trataron el residuo con agua. En la disolucion así obtenida se precipitó el cobre por electrolisis; la cantidad hallada de dicho metal fué 0^{gr},5382. La espiral de platino se encontró recubierta en esta operacion con una capa de peróxido de plomo cuyo peso de 0^{gr},00015 corresponde á 0^{gr},015 % del metal. Una determinacion directa del plomo con el ácido sulfúrico, les acusó el 0^{gr},012 %. La cantidad de zinc obtenida fué 0^{gr},2640. La composicion centesimal que para el laton se deduce de los datos citados es la siguiente:

Cobre..	67.13
Zinc.	32.93
Plomo.	0.01
	<hr/>
	100.07

DETERMINACION CUANTITATIVA DEL CADMIO.

El mismo procedimiento electrolítico que para la determinación del zinc examinamos en el artículo anterior, ha sido aplicado por sus autores á la del cadmio¹, obteniendo en esta última resultados muy satisfactorios. Con anterioridad á su trabajo, habia hecho Follenius un exámen muy detenido de los procedimientos que para esta última determinación se han aconsejado, y de sus observaciones deduce, que sólo cuando se verifica estando el cadmio convertido en sulfato, pueden obtenerse resultados exactos. No obstante, para conseguirlos, se necesita practicar repetidas pesadas y calcinaciones muy cuidadosas. A fin de convencerse de las ventajas de este procedimiento, realizaron Beilstein y Jawein numerosas determinaciones, sin conseguir, á pesar del mucho tiempo empleado, un sulfato perfectamente blanco. La presencia inevitable de partículas de polvo, la cantidad de materias orgánicas contenidas en el agua destilada y algunas otras circunstancias influyen en tales términos, que el sulfato cádmico preparado ofrece siempre un color blanco sucio, y la materia negra que le impurifica no puede destruirse por calcinación, pues á cierta temperatura parte del sulfato se descompone.

Así, pues, era preciso buscar un procedimiento rápido y exacto para la determinación del cadmio. La precipitación electrolítica aparece en primer término como el más adecuado para este objeto.

Sobre ella se han hecho diferentes ensayos por varios observadores. Las experiencias de Wrightson, efectuadas con disoluciones del sulfato, hicieron sospechar fuese poco á propósito este metal para su determinación electrolítica. Precipitándolo, segun Clarke, de una disolución amoniacal, se obtiene una masa esponjosa de muy difícil loción. Smith aconseja emplear una disolución neutra de acetato. Esta disolución se obtiene convirtiendo el sulfuro, bajo cuya forma se separa el cadmio generalmente, primero en óxido y despues en acetato por su disolución en ácido acético. Smith cree que la reducción debe practicarse en un crisol de platino.

Los buenos resultados que, segun indicamos al hablar del zinc, obtuvieron Beilstein y Jawein, les hicieron creer pudiera aplicarse su procedimiento de una manera cómoda y general, á la determinación del cadmio, y las experiencias practicadas con tal objeto llenaron por completo sus esperanzas.

¹ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. XII, 759.

En sus ensayos preliminares disolvieron el óxido de cadmio, obtenido por la calcinación del carbonato puro comercial, en ácido clorhídrico ó nítrico, neutralizaron la disolución con potasa cáustica y le añadieron por último otra de cianuro potásico, hasta la disolución del precipitado. Emplearon como ánodo¹ una espiral de alambre grueso de platino, y les sirvió de cátodo² una lámina de la misma sustancia arrollada en forma de cilindro. Para las dos primeras experiencias usaron tres, y para las otras, cuatro elementos de Bunsen.

	Cadmio empleado.	Cadmio obtenido.	Duración de la experiencia.
1 . . .	0.2720 . . .	0.2711 . . .	4 $\frac{1}{2}$ horas
2 . . .	0.2643 . . .	0.2627 . . .	4 »
3 . . .	0.2264 . . .	0.2242 . . .	2 »
4 . . .	0.2648 . . .	0.2640 . . .	3 »
5 . . .	0.2767 . . .	0.2748 . . .	3 »

En todos los casos la separación del cadmio fué completa; la pequeña pérdida que se nota en estas experiencias es debida, sin duda, á las impurezas que acompañaban al óxido de cadmio empleado.

Tanto en este caso como en el del zinc, observaron que el metal se precipitaba bajo una forma mucho más estable de la disolución nítrica, que de la clorhídrica; pero en ninguno debe emplearse la disolución concentrada, porque entónces el metal se precipita en granos, que fácilmente pueden separarse por loción y desecación del cátodo; lo mismo sucede cuando la corriente es muy enérgica. Con dos elementos de Bunsen se obtiene una capa hermosa de un color pardo claro, y muy consistente, pero la completa precipitación hállase retardada.

En las siguientes experiencias, se empleó por los referidos autores cadmio obtenido por electrolisis y se usaron cuatro elementos de Bunsen.

Cadmio empleado.	Cadmio hallado.	Duración
0.2356 . . .	0.2344 . . .	3 horas.
0.2565 . . .	0.2547 . . .	3 »
0.2344 . . .	0.2324 . . .	2 »
0.2547 . . .	0.2532 . . .	3 »

En estas experiencias hubo también algunas pérdidas, atribuidas por los autores al platino que impurifica en este caso el cadmio. Resulta, en efecto, de sus observaciones, que disolviendo el cadmio depositado sobre el electrodo en ácido nítrico,

¹ Electrodo positivo.

² Id. negativo.

quedan casi siempre trazas de un polvo negro sin disolver, que desaparecen al añadir unas gotas de ácido clorhídrico. Por la electrolisis de la disolución se ha precipitado platino junto con el cadmio. Sabemos, en efecto, que los cianuros alcalinos atacan al platino; que si se hierve la esponja de este metal con una disolución de cianuro potásico, se forma el cianuro doble respectivo, y por lo tanto, nada más natural que la producción del cianuro platínico en la electrolisis de que tratamos, en presencia de un exceso del cianuro alcalino y á beneficio del desarrollo de temperatura originado por el paso de la corriente; el anodo en particular cede algo de su metal¹. Examinado despues de un uso continuo por estos quimicos, perdió al cabo de 14 días 0^{gr},0024.

Por todas estas razones, para conseguir resultados exactos en la precipitación electrolítica del cadmio, debe atenderse al siguiente procedimiento. Se disuelve el sulfuro de cadmio precipitado ó el óxido, en el ácido nítrico; se satura el exceso de este último con potasa cáustica, y acto continuo se añade la disolución de cianuro potásico hasta que desaparezca el precipitado que en un principio se forma. La disolución debe diluirse en caso necesario con agua, en términos, que por cada 75^{cc} contenga 0^{gr},2 de cadmio. El vaso de precipitados con la disolución se coloca dentro de una cápsula con agua fría; en él se sumergen los electrodos de platino, cubriéndolo cuidadosamente con un obturador, á fin de evitar pérdidas por las salpicaduras frecuentes del líquido. Para la reducción deben emplearse tres elementos de Bunsen, de las dimensiones indicadas al hablar de la determinación del zinc. Por término medio, se precipitan 0^{gr},080 á 0,090 de cadmio por hora. Hacia el fin de la experiencia, se lavan el obturador de vidrio, los electrodos y las paredes del vaso, se hace pasar durante algun tiempo más la corriente, y por último se separan los electrodos. Para conocer el término del trabajo se hace un ensayo con una disolución de hidrógeno sulfurado. El cadmio precipitado se lava con agua, despues con alcohol y se deseca finalmente introduciéndolo en una cápsula de platino caliente. De este modo se obtienen resultados completamente satisfactorios.

Empleado.—0.1679

Obtenido.—0.1676 Cd

El cadmio precipitado era de color pardo claro, sin parte negra y se disolvía por completo en el ácido nítrico.

¹ Esta misma explicación puede darse respecto de la presencia de las manchas negras que se observan en la superficie de los electrodos de platino despues de la disolución del zinc, cuando se trata de la determinación de este metal; y es en nuestro concepto mucho más satisfactoria que la dada por Beilstein y Jawein al ocuparse de aquel, y que hemos expuesto en el artículo anterior.

ANTIMONIO EXPLOSIVO. ¹

Hace ya bastante tiempo ha indicado Gore ² la existencia de un estado alotrópico particular del antimonio, conocido bajo la denominación de amorfo ó explosivo. Prodúcese tan interesante cuerpo, siempre que sometemos á la electrolísis disoluciones del cloruro, bromuro y ioduro, fuertemente aciduladas con los hidrácidos respectivos y en cierto estado de concentracion. Una corriente débil y constante parece la más á propósito para la precipitacion electrolítica que nos ocupa, pues siendo aquella enérgica se deposita antimonio ordinario bajo la forma de polvo negro. Los depósitos que se obtienen con los tres compuestos arriba citados varían entre sí, por su densidad, brillo y circunstancias bajo las cuales se produce la explosion, pero todos ellos encierran diversas cantidades del compuesto que forma el electrolito respectivo-cloruro, bromuro ó ioduro-y conservan tambien segun Böttger ³ hidrógeno en oclusion, lo cual se deduce de sus propiedades eminentemente reductoras.

El cuerpo que generalmente se emplea en la preparacion citada es el cloruro, y de su electrolísis vamos á ocuparnos indicando los procedimientos que para efectuarla aconsejan Böttger, Heumann y Schützenberger, y consignando al paso el resultado de nuestras propias observaciones relativas al mismo asunto.

La disolucion del cloruro ha de tener una concentracion tal, que corresponda á 38° Baumé, siendo entónces su peso específico de 1,35. Colócase esta disolucion en un vasito de precipitados, sumergiendo en ella un trozo de antimonio fundido y un alambre de platino. El primero se pone en comunicacion con el electrodo positivo y el segundo con el negativo de la pila, debiendo mantenerse ambos á una distancia de 0^m,05 para ofrecer mayor resistencia al paso de la corriente. Un solo elemento de Bunsen basta segun Böttger para producir esta electrolísis, siempre que se interponga en su circúito un alambre de cobre de 200 metros de longitud á fin de disminuir la energía de la corriente por aquel desarrollada. Se deposita de este modo, al cabo de algunos dias, sobre el electrodo negativo, una capa blanco-argentina de antimonio amorfo, que desecada cuidadosamente con papel de filtro hace explosion mediante el frote con una aguja, desarrollando calor en tal cantidad, que fácilmente se percibe en las manos al efectuar el experimento á que nos referimos.

¹ Este artículo ha sido reproducido en extracto en los «*Beiblätter z. den Annalen der Physik u. Chemie*» n.º 5-1880 y en el *Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze affini di Torino* T. XXX pag 169.—² *Chem. Soc. Journ.* (2). t. I. pag. 365.—³ *Tageblatt der Naturforscher—Versammlung zu Graz*. 1875. pag. 53.

K. Heumann ¹ recomienda como muy ventajosa la disposicion siguiente. Uno ó dos dias ántes de someter á la electrolisis la disolucion del clorido antimonioso, se prepara un elemento de Bunsen de tamaño regular con ácido nítrico concentrado y agua acidulada, y de este modo se dispone en el momento de la experiencia de una corriente que posee la energía necesaria para el caso que nos ocupa. Produciendo con ella la electrolisis del clorido antimonioso, se deposita al cabo de seis horas en el electrodo negativo una capa de antimonio amorfo suficiente para la demostracion de sus principales propiedades.

Schützenberger recomienda el uso de tres elementos de Smée ó de Grove; uno de Daniell proporciona tambien resultados muy satisfactorios.

Nuestros experimentos acerca del antimonio explosivo, realizados con el fin de comprobar sus propiedades más notables, nos aconsejan como muy ventajosa la disposicion siguiente, que llena por su seguridad y rapidez todas las condiciones de un experimento de cátedra. Con el cloruro antimonioso comercial cristalizado y con ácido clorhídrico de 1,12 de densidad preparamos la disolucion ácida respectiva, hasta conseguir la concentracion marcada de 38° Baumé. Este liquido se sometió á la electrolisis en un vasito de precipitados sirviéndonos del antimonio y platino como electrodos positivo y negativo respectivamente, y manteniendo ambos á la distancia de 0^m,05 que ya indicamos como más ventajosa para el buen resultado de la operacion. Con dos elementos de Leclanché conseguimos, al cabo de una hora ú hora y media, un depósito de antimonio amorfo suficiente para el reconocimiento de sus propiedades más notables. Empleando un solo elemento del citado sistema, y despues de veinte ó veinte y cuatro horas de accion, alcanza el antimonio depositado un espesor de 0^m,004, y en estas condiciones, la explosion enérgica que se produce va acompañada de un desarrollo de calor tan considerable, que los trozos de antimonio desprendidos al caer sobre el papel le queman ligeramente. Estos resultados por una parte, y por otra el fácil manejo de la pila de Leclanché, que solo exige el uso de una disolucion de cloruro amónico, nos inclinan á considerar el procedimiento adoptado por nosotros para la preparacion del antimonio amorfo, preferible á los de Böttger, Heumann y Schützenberger de que hemos hablado en un principio.

Tambien las pilas termo-eléctricas pudieran aplicarse en el pre-

¹ *Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie* 1876-pág. 36A.

sente caso y quizá su uso sería muy conveniente para la obtención del antimonio amorfo; hoy día se emplean con gran éxito para la precipitación electrolítica de los metales, en especial cuando se trata de la determinación cuantitativa de estos últimos; y así vemos que la sociedad minera de Mansfeld en Eisleben, Prusia, ha sustituido por pilas termo-eléctricas ú hornos de Clamond¹ las hidro-eléctricas de Meidinger empleadas primeramente en su laboratorio para la determinación del cobre por el procedimiento electrolítico de Luckow.

Réstanos, por último, indicar, que el estudio del antimonio explosivo, objeto del presente artículo, se encuentra aún muy incompleto, y que nuevos trabajos se hacen necesarios sobre este asunto para decidir si aquel debe considerarse como un verdadero estado alotrópico, ó bien como una combinación del antimonio con parte de la sal haloidea respectiva, opinión á que parece inclinarse su descubridor Gore.

ANÁLISIS DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO.

Hace algunos años ha propuesto A. W. Hofmann el uso de la amalgama de sodio para verificar la análisis del ácido clorhídrico.² El aparato que empleaba para este objeto consta de un tubo en U, abierto por una de sus extremidades, y provisto en la otra de una llave de vidrio. En la rama que á esta última corresponde, se recoge sobre mercurio gas ácido clorhídrico seco; por un tubo adicional colocado en la parte inferior de la rama abierta, se separa la cantidad de aquel líquido que sea necesaria para establecer la misma altura en los niveles. Sometido el gas de este modo á la presión atmosférica, se divide en dos partes iguales por medio de un anillo de goma elástica, la porción de tubo que aquel ocupa y se vierte en el aparato la amalgama de sodio, cerrando por último la extremidad abierta con un tapon esmerilado. Puesto en contacto el gas con la citada amalgama, se le agita durante breve tiempo, pasándolo despues á la porción cerrada que primitivamente le contenía. Restablecida de nuevo la igualdad de niveles, se observa que el volumen ocupado por la masa gaseosa es la mitad exacta del primitivo, y el exámen de las propiedades de esta última demuestra solamente la existencia del hidrógeno.

Con el aparato que acabamos de describir, no siempre se con-

¹ Véase el notable trabajo de G. Luckow «*Ueber die Anwendung des electrischen Stromes in der analytische Chemie*», publicado en el primer cuaderno del *Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius*, correspondiente al presente año.

² *Einleitung in die moderne Chemie*. 6.^a edición, pág. 49.

siguen resultados tan satisfactorios, y á veces el volúmen final es mayor ó menor de la mitad que corresponde al primitivo. Este hecho, que muchos químicos pusieron en conocimiento de Hofmann, obligó al ilustre sábio de la Universidad de Berlin á repetir sus experimentos ¹, para indagar á qué causas de error podrian atribuirse tales resultados. Del minucioso exámen realizado con tal objeto, se deduce, que puede ser la cantidad de hidrógeno mayor, á causa del ácido clorhídrico condensado en la humedad adherida á las paredes de la rama abierta al separar el

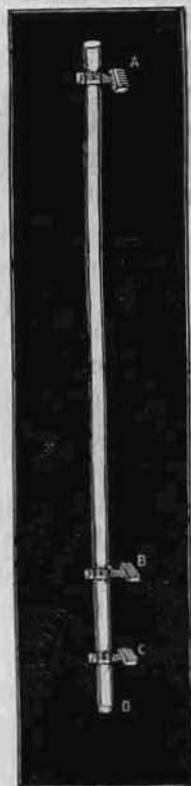


Fig. 1.
APARATO DE HOFMANN.

tubo abductor que condujo el gas á la porcion cerrada. Este ácido clorhídrico no es desalojado completamente del tubo por el mercurio, y con la amalgama de sodio da hidrógeno, que se suma al que corresponde al volúmen medido de gas. Esta causa de error pudiera evitarse fácilmente, poniendo en comunicacion el tubo abductor con la rama cerrada, al propio tiempo que se mantiene abierta la llave que á esta última corresponde. Pero, en otras ocasiones el volúmen de hidrógeno es menor, á causa de no haberse agitado suficientemente el gas con la amalgama de sodio, por ser esta operacion algo peligrosa tratándose de una masa bastante considerable de mercurio; y este inconveniente es sin duda el que más importa evitar.

Para conseguirlo modificó Hofmann su aparato de una manera muy ingeniosa, aunando la mayor sencillez con el más alto grado de exactitud. El nuevamente propuesto se reduce, segun representa la fig. 1, á un tubo de vidrio de un metro de longitud, provisto de llaves en sus extremos, y dividido por medio de otra tercera en dos compartimentos, de los cuales el uno es siete ú ocho veces más largo que el otro. Conviene que los agujeros de las llaves tengan el mayor diámetro posible.

Para proceder al análisis del ácido clorhídrico, se divide el compartimento mayor en dos partes iguales por medio de un anillo de goma elástica, llenándolo despues del respectivo ácido perfectamente seco. Esta operacion puede practicarse sobre el mercurio, pero mejor aún desalojando el aire del tubo por la corriente de ácido clorhídrico, y cerrando las llaves cuando el gas que sale del aparato sea absorbido por el agua sin dejar re-

¹ *Berichte der deutsch. chem. Ges.* 1879, pág. 1120

síduo. Para separar ahora del compartimento menor todo vestigio de ácido clorhídrico, se inyecta aire seco, y despues se le llena *completamente* de amalgama de sodio pura. Esta se vierte por un pequeño embudo á fin de retener los indicios de óxido que pudieran haberse formado. Cerrada la llave inferior, se deja penetrar en el gas clorhídrico la amalgama de sodio (1 parte de sodio y 250 de mercurio¹), para lo cual se abre convenientemente la llave intermedia. Se mantiene el gas en contacto con la referida amalgama durante algunos minutos agitando suavemente el tubo. La descomposicion habrá terminado, cuando el mercurio, que en el momento de su entrada cubre las paredes del tubo de una capa brillante, se separe fácilmente de ellas. Llegado este caso, se recoge la amalgama en el compartimento menor, se cierra la llave intermedia, y se sustituye por último aquella por mercurio puro que sirve para limpiar el aparato de los últimos vestigios de la citada amalgama. Llena de agua la porcion *BD* del tubo, se la sumerge en un ancho cilindro de vidrio que contenga el mismo líquido, se abre la llave *B* y se procura que los niveles exterior é interior coincidan en la misma capa horizontal, observándose entónces que la masa gaseosa ocupa solamente la mitad exacta del volumen primitivo.

Con el aparato que acabamos de describir, se simplifica notablemente la análisis del ácido clorhídrico y se consiguen siempre resultados exactos, circunstancias que le hacen muy ventajoso para la enseñanza.

PROCEDIMIENTO DE F. KOPFER

PARA LA DETERMINACION CUANTITATIVA DEL CARBONO É HIDRÓGENO CONTENIDOS EN LAS SUSTANCIAS ORGÁNICAS.

Una de las partes más interesantes que ofrece el estudio de las sustancias orgánicas, es la relativa á los medios que pueden emplearse para llegar al conocimiento de su composicion, y para deducir de ella el peso molecular y la fórmula, datos, cuya adquisicion es indispensable cuando se trata de verificar el estudio de las mencionadas sustancias. Que la importancia de esta parte á que nos referimos, llamada *análisis orgánica elemental*, es grandísima, y que su estudio es del más alto interés, prué-

¹ El procedimiento más ventajoso para la preparacion de esta amalgama consiste en calentar el mercurio bajo parafina fundida añadiendo poco á poco á través de esta el sodio perfectamente limpio y seco. Terminada la reaccion se vierte la mayor parte de la parafina, y la restante se separa con éter de petróleo. La amalgama debe conservarse en frascos bien cerrados.—E. M.

banlo abundantemente los esfuerzos constantes que, desde el tiempo de Lavoisier, vienen verificando los químicos con el fin de perfeccionar los métodos que para dicha análisis se conocieran. Y sin que sea nuestro ánimo hacer la historia de los sucesivos perfeccionamientos que esta parte de la ciencia ha recibido, debemos manifestar, no obstante, que á los esfuerzos del distinguido químico alemán Liebig se deben sus principales adelantos, y que el método expuesto por dicho autor en su *Anleitung zur Analyse organischer Körper* ha sido hasta el día, con ligeras modificaciones, el único adoptado por los químicos, y á él debe la ciencia importantes descubrimientos y la química orgánica, en gran parte, sus adelantos. Pero, á pesar de sus reconocidas ventajas, de su universal aceptación, y de los grandes servicios que á la ciencia ha prestado durante largos años de dominio, el procedimiento de Liebig no se halla exento de ciertos inconvenientes, que no han sido bastantes á evitar las diversas modificaciones introducidas al mismo hasta el día, y que exigen por lo tanto, para su desaparición completa, un cambio más profundo en la marcha general adoptada. Este importante asunto, cuya trascendencia es fácil reconocer, ha sido objeto de un detenido estudio por parte del distinguido químico alemán Kopfer, que poco tiempo há, en el año 1878, publicó sobre aquel un excelente trabajo¹, digno de ser conocido y utilizado por cuantos al estudio de la química se consagran. La importancia del método que en él propone, y la exactitud de los resultados á que conduce la marcha adoptada por Kopfer para el análisis de las sustancias orgánicas, nos obligan á exponer con detalle su ingenioso procedimiento, á fin de que pueda formarse una idea exacta de aquellas cualidades que le hacen tan recomendable como ventajoso.

Para proceder con el debido orden en la exposición de que se trata, dividiremos este trabajo del siguiente modo:

- I.—Principio fundamental del procedimiento.
- II.—Descripción general del aparato.
- III.—Modificaciones que conviene introducir en determinados casos.

I.—Principio fundamental del procedimiento.

La combustión de las sustancias orgánicas por medio del

¹ Este trabajo puede consultarse en el *Zeitschr. analyt. Chemie v. Fresenius-17-1*, y también en el folleto titulado: *Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der organischen Substanzen v. F. Kcper. — Wiesbaden-1877.*

óxido de cobre es en muchos casos incompleta, é inexactos por lo tanto los resultados que de la misma se derivan. Tal es la conclusion á que llegó Kopfer despues de practicar cuidadosas análisis del azúcar, siguiendo el procedimiento ordinario de combustion; los números obtenidos para el carbono diferian á veces de los verdaderos en más de 1%, y el color fuertemente rojo de la disolucion potásica, acusaba sin duda alguna, la existencia de productos destilatorios que salian del tubo sin descomponer. Se necesitan tambien, segun el mismo autor, más de 100 gramos de óxido de cobre y el auxilio de una temperatura muy elevada, para proporcionar á 0^{gr},1 de sustancia orgánica 0^{gr},5 tan sólo de oxígeno.

En vista de tales inconvenientes, trató de buscar Kopfer un nuevo procedimiento, que siendo en su parte práctica tan sencillo ó más aún que el actual, condujera á resultados exactos como consecuencia de una combustion más completa. Para realizar este objeto sustituye el óxido cúprico por otro agente de oxidacion, que pueda proporcionar en corto tiempo y bajo el concurso de una temperatura no muy elevada, la cantidad de oxígeno necesaria para quemar dos ó tres decigramos de sustancia orgánica: El platino en presencia de una corriente de oxígeno parece, segun Kopfer, el mejor medio de oxidacion que puede emplearse, como lo confirman los trabajos realizados por Davy, Dalton, Dulong, Thenard y Döbereiner sobre las propiedades que aquel posee, especialmente al estado de esponja, para determinar la combinacion de muchos cuerpos; propiedades atribuidas durante bastante tiempo á la accion catalítica ó de contacto, y fáciles de explicar hoy dia, en muchos casos, por la facultad absorbente que tanto caracteriza al metal citado.

Partiendo, pues, de tales consideraciones, pasemos á enunciar con Kopfer la base fundamental de su procedimiento, que se reduce: *á quemar las sustancias orgánicas en una corriente de oxígeno, haciendo pasar los productos volátiles desarrollados y el oxígeno excedente sobre platino calentado á una temperatura no muy elevada. La influencia del metal es debida en este caso, á la facultad que posee de condensar grandes cantidades de oxígeno sobre su superficie; y ésta al ponerse en contacto con los productos orgánicos, les cede aquel gas, inmediatamente reemplazado en ella por la corriente de oxígeno que atraviesa sin cesar el tubo. Este queda, por lo tanto, despues de la combustion en el mismo estado que ántes, lo cual permite practicar sucesivamente en un*

mismo tubo, el número de combustiones que convenga sin hacer la menor variación en cada caso.

Para apreciar experimentalmente el alcance y las ventajas del principio fundamental que acabamos de exponer, realizó Kopfer algunos experimentos preliminares, que, coronados por un éxito brillante, confirmaron sus consideraciones teóricas y pusieron de manifiesto toda la importancia del nuevo procedimiento que tan felizmente acababa de idear.

El aparato usado para tales casos, constaba de un tubo de combustión, de vidrio difícilmente fusible, de 0^m,35 á 0^m,40 de largo por 0^m,013 de ancho; este tubo, representado en la fig. 2, se ponía en comunicación por su extremidad A, estirada en punta y cuyo diámetro era de 0^m,004, con el aparato de absorción¹ previamente pesado. La corriente de oxígeno penetraba

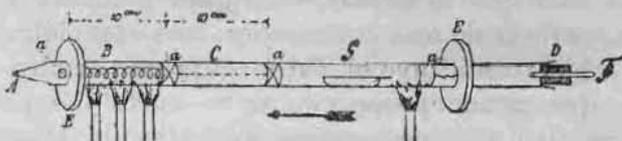


Fig. 2.

por el extremo opuesto del tubo. En la porción B de este último se colocaba un ovillo de alambre de platino muy delgado, en la C, negro del mismo metal, y por último en G, una navicilla con la sustancia previamente pesada que se había de analizar. Todas estas partes del tubo se separaban entre sí con una especie de tapones de amianto recubiertos de una lámina de platino, y representados en la figura por la letra *a*. Las dos primeras porciones, ya dichas, se rodeaban con tres ó cuatro vueltas de tela metálica, pero la tercera G descansaba en una doble canal de la misma sustancia, lo cual permitía seguir con la vista la marcha de la combustión. De este modo, pudo practicar Kopfer en un mismo tubo más de treinta combustiones, sin haberle deformado en lo más mínimo y dejándole aún en muy buen estado de servicio. Las pantallas representadas en la figura por la letra E, evitan la acción del calor sobre los tubos de goma elástica colocados á los extremos del de combustión, el cual descansa sobre un estable soporte de palastro, que puede verse en la fig. 3.

Dispuesto el aparato con arreglo á la descripción antedicha, se hacía pasar una corriente moderada de oxígeno por el interior del mismo, procurando que dos ó tres burbujas del gas

¹ Aparato idéntico al empleado para el mismo objeto en el procedimiento de Liebig.

atravesaran el tubo de bolas en el espacio de un segundo. Al propio tiempo, se encendían los tres mecheros de Bunsen colocados sobre un pié común bajo la parte B del tubo, é inmediatamente despues, - se iba calentando la porcion G del mismo por medio de un solo mechero, que corriendo de derecha á izquierda en la direccion de la flecha á medida que avanzaba la combustion, llegaba á colocarse finalmente junto á los otros tres ya citados. Terminada la descomposicion completa de la sustancia orgánica, y apagadas las llamas de todos los mecheros, hacia pasar Kopfer por el interior del aparato una corriente de aire para desalojar todo el oxígeno que en aquel pudiera quedar contenido. Calculando la duracion del experimento desde el momento en que se encienden los mecheros de la parte B, hasta aquel en

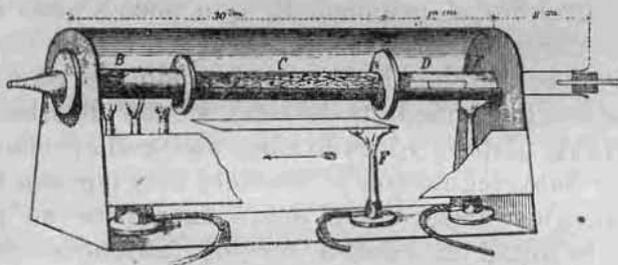


Fig. 3

que se separa el aparato de absorcion, la combustion de 0^{gr},3 de azúcar -sustancia analizada en este caso por Kopfer- exige de una y media á dos horas.

Los resultados obtenidos en cinco combustiones sucesivas de la misma sustancia fueron completamente satisfactorios, segun se deduce de los datos numéricos consignados por Kopfer en su trabajo, citado al pié de una de las anteriores páginas.

Las análisis de sustancias volátiles practicadas por el mismo procedimiento, no proporcionaron resultados tan exactos, pues no era posible regular convenientemente la temperatura en la parte C del tubo, y por lo tanto, la volatilizacion de la sustancia tenía lugar con tal rapidez, que el negro de platino se enrojecía fuertemente en algunos puntos, y casi todos los gases formados eran absorbidos por la disolucion potásica contenida en el aparato de bolas de Liebig, miéntras que una parte considerable de la sustancia sin descomponer, volvía á condensarse en el tubo de cloruro cálcico.

Para evitar tales inconvenientes empleó Kopfer un tubo de combustion más largo, representado en la fig. 3. Este, en su porcion B, contenía un ovillo de alambre de platino; en la C, pe-

queños trozos de lámina del mismo metal; y tanto aquel como ésta, se mezclaban con negro de platino, en cantidad total de unos treinta gramos próximamente. En la porción D se recibía el tubito de vidrio con la sustancia volátil ya pesada. Sobre el mechero F se colocaba una lámina de hierro de 0^m,05 de anchura y de la longitud correspondiente á la porción C del tubo. Este, rodeado en B por tres ó cuatro vueltas de tela metálica, descansaba en su parte restante sobre una doble canal de la misma naturaleza.

Dispuesto ya el aparato para comenzar la combustion, se regulaba, ante todo, la corriente de oxígeno como en el caso anterior, y se encendían en seguida los mecheros de la parte B. Para que destilase la sustancia volátil contenida en el tubito de vidrio, se encendía el mechero E, que poco á poco iba avanzando en la direccion de la flecha hasta colocarse bajo D. Casi todos los vapores producidos de este modo, volvían á condensarse en la seccion inmediata del tubo, siendo absorbidos en ella por el negro de platino. Llegado este caso, comenzaba á calentar Kopfer muy suavemente con el mechero F la porción C, sin elevar la temperatura hasta que el negro de platino se presentara húmedo en la mitad de aquella seccion; entónces, separaba la plancha de hierro protectora, y sometía el tubo á la accion directa del citado mechero, evitando en un principio su contacto con la llama. Si se separa la plancha de hierro demasiado pronto, tienen lugar fenómenos muy enérgicos de combustion; el negro de platino se enrojece, en parte, fuertemente; casi todos los gases desarrollados son absorbidos por la disolucion potásica, y cantidades no despreciables de sustancia escapan á la descomposicion completa. Al final del experimento se daba toda la llave al mechero F, haciéndole avanzar poco á poco en direccion de la flecha hasta B, y despues de apagados los mecheros una corriente de aire atravesaba el aparato.

Los resultados obtenidos por Kopfer en la análisis de sustancias volátiles, practicada segun acabamos de exponer, fueron tan satisfactorios como los relativos á las fijas de que hemos hablado en primer término, y tanto unos como otros demostraron la aplicacion general del procedimiento ensayado, poniendo tambien de manifiesto, que para darle más seguridad y sencillez, conviene reducir á un *minimum* la cantidad de negro de platino, y modificar convenientemente la disposicion del tubo, en el caso de contener las sustancias analizadas cloro, bromo, nitrógeno, azufre ú otros elementos.

II.—*Descripcion general del aparato.*

Para proceder con el órden posible en la descripcion de que nos vamos á ocupar, la dividiremos en dos partes; primera, exposicion detallada del aparato; segunda, manera de realizar los experimentos.

PRIMERA PARTE.—*Exposicion detallada del aparato.*—*a. Extraccion del oxígeno.*—Para extraer el oxígeno que, procedente de un gasómetro de treinta litros de capacidad, había de atravesar el tubo de combustion durante el transcurso de la misma, se servía Kopfer de una cápsula metálica, que por medio de una tapadera provista de un tornillo podia cerrarse herméticamente. En el interior de aquella, colocaba 100 grs. de una mezcla de 90 p. de clorato potásico y 10 p. de sobreóxido de manganeso, y puesta en comunicacion con el gasómetro, despues de haber apretado el tornillo y de enlodar las juntas con yeso, se sometia á la accion de tres poderosos mecheros de Bunsen¹. En ménos de cinco minutos se llenaba de oxígeno, por este procedimiento, un gasómetro de más de treinta litros de capacidad.

b.—Preparacion del amianto platinado.—Como portador ó condensador del oxígeno se emplea una mezcla de negro de platino con amianto, que puede designarse bajo el nombre *amianto platinado*. Para prepararlo se coloca en un frasco de boca ancha y tapon esmerilado, una cantidad determinada de negro de platino con la que se considere suficiente de amianto lanoso finamente cortado. Despues de una agitacion muy prolongada, se obtiene una masa de color gris oscuro, fibrosa y muy suelta, que sin contener mucho platino, ofrece sin embargo una gran superficie metálica, y conserva invariable, aún despues de largo uso, su especial influencia y actividad².

c.—Tapones de amianto.—Estos tapones, formados por amianto rodeado de una fina lámina de platino ó de plata, sirven para

¹ Este aparato puede sustituirse por otro cualquiera análogo, tal como el representado en la fig. 1081 del catálogo correspondiente al año 1877 de C. Desaga, Mecánico de la Universidad en Heidelberg. Pero á fin de evitar los graves y numerosos accidentes que el uso de semejantes aparatos produjo en diversas ocasiones, puede emplearse el ideado por Salleron, cuyas ventajas y seguridad recomienda Schützenberger en la obra que actualmente publica bajo el título de *Traité de Chimie générale*. En este mismo tratado t. 1.º pág. 406 pueden verse la descripcion y el dibujo del aparato á que nos referimos, capaz de proporcionar en media hora cuatrocientos litros de oxígeno. Schützenberger emplea para este objeto una mezcla de una parte de clorato y otra de óxido rojo de manganeso calcinado. E. M.

² La casa de C. Desaga en Heidelberg proporciona este amianto platinado al precio de un real el gramo. E. M.

mantener en cierto punto del tubo de combustion el amianto platinado, así como tambien para limitar el espacio en donde se ha de colocar la sustancia orgánica; su posicion variable, depende de la naturaleza de esta última, y conviene que penetren con cierto esfuerzo en el tubo y que cierren bastante bien los espacios que limitan. El tapon colocado en la parte anterior del lugar que ocupa la sustancia orgánica, es el único que no debe tener forma cilindrica, pues de lo contrario, puede obstruirse con facilidad el tubo á causa de la condensacion sobre aquel de la sustancia ó de los vapores por ella producidos. Para continuar la operacion en tales casos, es necesario calentar directamente el tapon citado, lo cual da origen á fenómenos muy enérgicos de combustion y es causa á veces de algunas explosiones. Todos estos inconvenientes desaparecen dando á aquél una forma prismática, de suerte que sólo las aristas del prisma se hallen en contacto con la superficie interior del tubo. Cuando las sustancias que se tratan de analizar contienen en su composicion elementos halógenos, la cubierta de los tapones de amianto ha de estar formada exclusivamente por lámina de platino, pues la de la plata exigiria en dichos casos una renovacion muy frecuente.

El depósito de carbon dificilmente oxidable, que se produce á veces sobre las paredes interiores del tubo en la porcion en que se coloca la sustancia orgánica, puede evitarse fácilmente poniendo sobre aquel una pequeña tela metálica.

d.—Tubo de combustion.—La disposicion especial de éste varia en cada caso, pero su diámetro interior es siempre de 0^m,013 á 0^m,015. Estas dimensiones parecen las más convenientes para poder calentar con regularidad el tubo, y para permitir un paso más lento de los gases á través del mismo. Una de sus extremidades se encuentra estirada en una punta abierta, del mismo diámetro que la parte del tubo de cloruro cálcico con la que se ha de unir mediante un tubito de goma elástica de paredes gruesas. Al enlazar, por este medio, dichos tubos debe procurarse que sus bordes se hallen en contacto. El tubo de cloruro cálcico se puede poner y quitar fácilmente, quedando en este último caso el de combustion bien cerrado, por medio de un pequeño trozo de varilla de vidrio. El otro extremo del tubo de combustion va provisto de un tapon de goma elástica horadado, por cuyo agujero pasa un tubo de vidrio que puede ponerse en comunicacion, segun los casos, ya con un gasómetro de aire, ó bien con otro de oxígeno.

e.—*Aparato de locion y desecacion de los gases.*—Antes de pasar los gases de sus respectivos gasómetros al tubo de combustion, atraviesan un aparato muy sencillo é ingenioso que sirve para lavarlos y desecarlos. Este aparato se halla formado por un tubo de vidrio de 0^m.60 de largo por 0^m.03 de ancho, lleno de cloruro cálcico y colocado en posicion vertical; dicho tubo comunica por su extremidad inferior con el de combustion, y por la superior, mediante otro de bolas, con el gasómetro respectivo. Para mayor comodidad en el trabajo y con el fin de ahorrar todo el tiempo posible en estas manipulaciones, reunió Kopfer posteriormente dos aparatos análogos, enlazados á su vez con los gasómetros respectivos de aire y de oxígeno. La comunicacion de estos aparatos, representados á la derecha de la fig. 4, con el

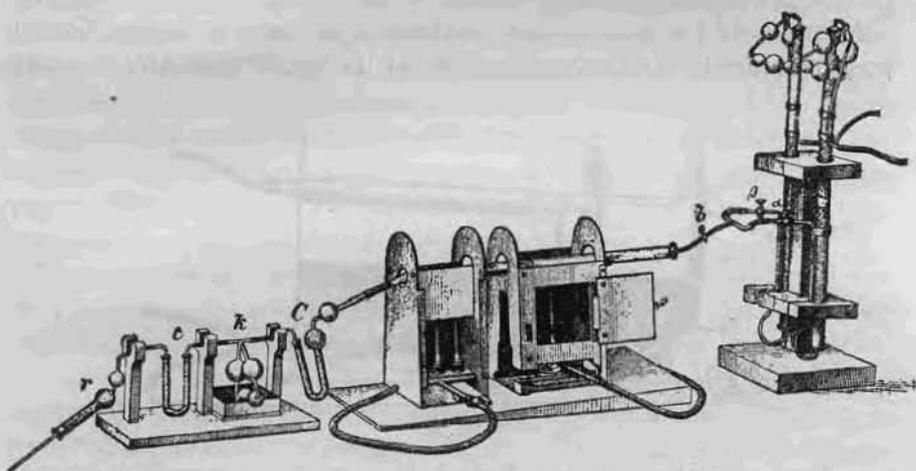


Fig. 4.

tubo de combustion, puede establecerse mediante las llaves α y β , y el tubo en T, en cuya tercera rama de goma elástica va colocada una pinza de tornillo b , que permite regular por su presion la velocidad de la corriente gaseosa. Cuando la combustion toca á su término se cierra la llave α correspondiente al gasómetro de oxígeno, y se abre la β , que comunica con él de aire. De este modo, sólo el oxígeno contenido en el tubo de combustion y en el aparato de absorcion es él que hay que reemplazar por el aire atmosférico, mientras que empleando un solo aparato de desecacion, habria que desalojar además el oxígeno contenido en éste. La disposicion de los aparatos que acabamos de describir es en extremo ventajosa y de gran duracion, pues apenas exige

renovarse durante largo tiempo, ni el cloruro cálcico contenido en el tubo de desecacion, ni la legia potásica del aparato de bolas de Liebig.

f.—*Hornos de combustion.*—Dos cajas de palastro empleó Kopfer como hornos de combustion. Una de ellas contiene, segun se ve en la fig. 4, tres mecheros de Bunsen colocados sobre un pié comun; las llamas de estos mecheros se regulan por medio de una llave, estando provistas además de sus correspondientes chimeneas. En la otra caja existe un solo mechero, que puede resbalar fácilmente sobre una barra prismática. La separacion de estas dos cajas depende de la longitud del tubo de combustion empleado, y la pared anterior de la última se halla cortada, segun representa la figura, para permitir el paso al mechero de Bunsen, que ha de calentar tambien la porcion de tubo comprendida entre ambas.

Además de los hornos que acabamos de describir, usó Kopfer posteriormente otro, representado en la fig. 5, que ofrece sobre

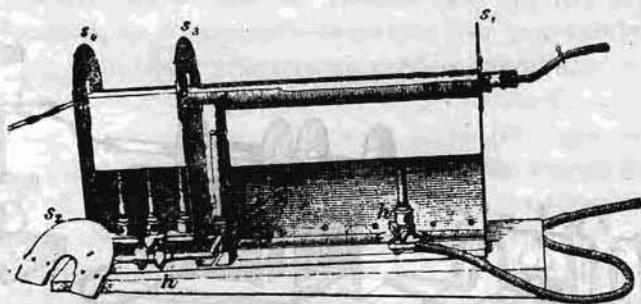


Fig. 5.

aquellos grandes ventajas. Este horno se halla provisto de varias pantallas, s_1 , s_2 , s_3 y s_4 , que pueden separarse como lo está la s_1 , y que protegen determinadas partes del tubo de la accion de un excesivo calor. Separadas todas las pantallas, se coloca el tubo de combustion en su respectivo lugar, y despues se van encajando aquellas en los sitios convenientes; s_4 protege de la accion del calor al tubito de goma elástica que une el de combustion con él de cloruro cálcico; s_2 y s_3 amortiguan la influencia de los tres mecheros de Bunsen sobre la parte del tubo de combustion en la que se coloca la sustancia orgánica. El mechero de Bunsen inmediato á los tres citados, se enciende al final del experimento, con el objeto de convertir completamente en anhi-

* La casa de C. Desaga, en Heidelberg, proporciona estos hornos de combustion á precio bastante económico. E. M.

drido carbónico, el carbon difícilmente oxidable que se deposita en la parte respectiva del tubo de combustion. Estos hornos se colocan un poco inclinados, según representan las figuras, haciéndolos descansar sobre una tabla de madera cortada en forma de cuña. Esta disposición es muy ventajosa, particularmente para la combustion de líquidos difícilmente volátiles.

SEGUNDA PARTE.—*Manera de realizar los experimentos.*—La primera operación que debe practicarse ántes de proceder al análisis de una sustancia orgánica por este procedimiento, consiste en desecar mediante una fuerte corriente de aire el tubo empleado, siempre que sea nuevo ó que no se haya usado desde largo tiempo. Lo mismo en este caso, que durante la combustion propiamente dicha, debe protegerse aquel de todo cambio brusco de temperatura, y á este efecto, conviene rodearle en la porción correspondiente á los tres mecheros, con tres ó cuatro vueltas de tela metálica de hierro, ó mejor aún de latón, haciéndolo descansar en la parte restante de su longitud sobre una doble canal de la misma naturaleza; de este modo puede someterse esta última parte del tubo á una temperatura suficientemente elevada, y observar al propio tiempo con la vista la marcha de la combustion.

Para el análisis de sustancias sólidas prefiere Kopfer el uso de navecillas de porcelana, pues sobre el fondo blanco de las mismas, puede reconocerse con gran facilidad la desaparición completa de los productos de descomposición de la materia orgánica, y apreciarse, por lo tanto, con mucha exactitud el término del trabajo. Para pesar las sustancias líquidas se emplea un tubito de vidrio cerrado por un extremo, y estirado por el otro en una punta abierta de 0^m,06 á 0^m,08 de longitud. Después de pesarle vacío se le calienta, y en seguida se sumerge la extremidad abierta en el líquido; cuando parte de este último ha pasado al interior del tubo se le cierra á la lámpara, y se le pesa de nuevo. Antes de proceder al análisis se rompe la punta cerrada, se coloca el tubito sobre una navecilla de porcelana bien limpia, y así dispuesto, se le introduce en el tubo de combustion. De este modo, puede observarse muy bien al principio del experimento la destilación del líquido, y regularla al propio tiempo mucho mejor, que en el caso de no hacer uso de la citada navecilla.

El aparato de absorción usado por Kopfer es idéntico al que se emplea ordinariamente, y puede verse en la fig. 4. Al tubo C

lleno de cloruro cálcico sigue el aparato de bolas de Liebig *k*, y á éste otro pequeño tubo *c* en U, lleno también de cloruro cálcico, y destinado á absorber todo el vapor acuoso que pudiera adquirir la corriente gaseosa desecada al atravesar la legía de potasa cáustica. Estos dos últimos tubos se pesan juntos ántes y despues de la combustion, y durante el transcurso de la misma se ponen á cubierto de la influencia de la humedad atmosférica, por medio del cloruro cálcico contenido en el pequeño tubo *r*. El aparato de absorcion debe dejarse diez ó quince minutos ántes de la pesada en el cuarto de balanzas, á fin de que adquiera la misma temperatura que éste; y para evitar la influencia del aire exterior se le mantiene cerrado con dos tubitos de goma elástica dentro de los cuales se introducen unos pequeños trozos de varilla de vidrio. Separados los tubos de goma se seca el aparato exteriormente con un paño, y en seguida se le pesa. Al practicar esta operacion aumenta por lo comun el peso del aparato de 0^{gr},001 á 0^{gr},002, lo cual es debido al vapor de agua que se condensa en la superficie del vidrio recientemente desecada. Se anota el peso de aquel cuando ya aparece invariable, cosa que sucede al cabo de pocos minutos.

La duracion de los experimentos se calcula, segun hemos dicho anteriormente, por el tiempo transcurrido desde el momento en que se inflaman los tres mecheros colocados sobre un pié comun, hasta aquel en que se separa el aparato de absorcion.

III.—*Modificaciones que conviene introducir en determinados casos.*

El procedimiento general que acabamos de describir, exige para ser aplicado al análisis de las sustancias orgánicas, la introduccion de ciertas modificaciones dependientes de la naturaleza de estas últimas, y que forman parte de los procedimientos prácticos aplicables á cada uno de sus grupos principales. Su interesante estudio va á ser el objeto de esta tercera parte de nuestro trabajo, y para verificarlo, le dividiremos, segun Kopfer, en las cinco secciones principales que á continuacion se expresan:

- 1.º Análisis de sustancias que contienen á lo más, carbono, hidrógeno y oxígeno.
- 2.º Análisis de sustancias que contienen elementos halógenos.
- 3.º Análisis de sustancias nitrogenadas.
- 4.º Análisis de sustancias sulfuradas.

5.ª Análisis de sustancias que contienen elementos de diversos grupos.

I.—ANÁLISIS DE SUSTANCIAS QUE CONTIENEN Á LO MÁS, CARBONO, HIDRÓGENO Y OXÍGENO.

a.—Análisis de cuerpos sólidos fijos.—Para realizar la combustión de estas sustancias se emplean tubos de 0^m,35 de longitud, estirados por una de sus extremidades A, según representa la fig. 6, en una punta abierta, por la que se ponen en comunicación con el tubo de cloruro cálcico. Por el extremo opuesto B penetra la corriente de oxígeno; los tapones de amianto recubiertos de lámina de platino se hallan representados en la figura por las letras a_1 , a_2 y a_3 . El espacio comprendido entre estos dos últimos, se encuentra lleno en toda su sección de amianto platinado, en cantidad tal, que encierra unos cinco gramos de negro de platino. La disposición de las cajas que se emplean como hornos de combustión aparece representada en el grabado por las líneas verticales.

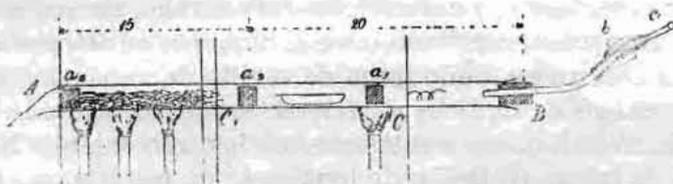


Fig. 6.

Antes de proceder al análisis de la sustancia orgánica, se deseca el tubo calentándolo en una corriente de aire seco, en la cual se le deja enfriar; en seguida, se le cierra perfectamente por ambas extremidades, por B, mediante la pinza de tornillo *b*, y por A, valiéndose de un pequeño tubo de goma elástica dentro del cual se introduce un trozo de varilla de vidrio. Así dispuesto se le coloca junto á la balanza; se separan, entónces, el tapon B, el de amianto a_1 , y la navecilla, y se vuelven á colocar los dos primeros en su posición primitiva, en tanto se verifica la pesada de la sustancia orgánica. Realizada ésta, é introducida la navecilla en su lugar respectivo, y así mismo los tapones B y a_1 , se traslada el tubo al horno de combustión, y colocado allí en la posición conveniente, se le une en seguida, por la extremidad B, con el aparato de loción y desecación ya descrito, y por la opuesta A, con el de absorción previamente pesado. Después de haber probado si las uniones del aparato cierran bien, se hace pasar una corriente moderada de oxígeno por el interior del

mismo, de suerte, que dos burbujas de gas atraviesen la legía potásica del tubo de bolas correspondiente al aparato de locion, en un segundo. En seguida se encienden los tres mecheros próximos al extremo A, procurando que la altura de las llamas no pase de $0^m,04$, y acto continuo se procede á calentar la sustancia orgánica, valiéndose para ello del mechero colocado bajo a_1 , al cual se da una abertura de llave suficiente para que la llama sobresalga unos $0^m,02$ por encima del borde superior del tubo. Este mechero se hace avanzar poco á poco desde C á C_1 , y se procura que en todas sus diversas posiciones el borde anterior de la llama, que mira hácia el aparato de absorcion, sea tangente á la parte restante de la materia orgánica contenida en la navecilla. Esta precaucion es muy conveniente para evitar el desprendimiento rápido de vapores, y las detonaciones que á veces se producen, cuando se somete la sustancia orgánica á la accion directa de una elevada temperatura.

Terminada la combustion propiamente dicha, se sustituye la corriente de oxígeno por otra de aire, se apagan las llamas de todos los mecheros, y cuando esté frio el tubo, se separa el aparato de absorcion, cerrando inmediatamente aquél por su extremidad A con un pequeño trozo de varilla de vidrio.

b.—Análisis de líquidos y cuerpos sólidos volátiles.—Para verificar la combustion de estas sustancias, recomienda Kopfer el empleo de tubos de $0^m,50$ de longitud, en los cuales el espacio a_1a_2 de la fig. 48 se encuentra dividido, por medio de un tercer tapon de amianto, en dos compartimentos; destinado uno de ellos, el de la derecha, á contener la navecilla con la sustancia orgánica, y lleno el otro, de la izquierda, de una cantidad de amianto platinado que encierra próximamente tres gramos de negro de platino. Del mismo modo, el espacio a_2a_3 de la citada figura, se divide para las sustancias volátiles en otros dos compartimentos, uno á la derecha, vacto, de $0^m,06$ de longitud, y otro á la izquierda lleno de la misma cantidad de amianto platinado que encierra el espacio a_3a_4 , cuando se trata de las sustancias fijas.

Dispuesto el aparato lo mismo que para estas últimas, se practica la combustion con idénticas precauciones, avanzando lentamente el mechero móvil hasta colocarlo bajo la mitad de la navecilla de porcelana. La sustancia orgánica, que va destilando poco á poco, se condensa, por último, en el compartimento inmediato al de la citada navecilla, en donde es absorbida por el amianto platinado que aquél contiene. Cuando toda la materia orgánica

haya desaparecido de la navecilla ó del tubito de vidrio que sobre ésta se coloca, en el caso de ser aquella líquida, se fija el mechero aislado en una posición determinada, que sólo depende de la volatilidad de la sustancia, y en ella se le mantiene por espacio de cuarenta minutos. Al cabo de este tiempo se hace avanzar el mechero en la misma dirección que ántes, con objeto de volatilizar el agua que pudiera haberse condensado en el espacio vacío del tubo. La operación se termina, por último, lo mismo que si se tratara de sustancias fijas.

2.—ANÁLISIS DE SUSTANCIAS QUE CONTIENEN ELEMENTOS HALÓGENOS.

La determinación cuantitativa del carbono é hidrógeno contenidos en estas sustancias, puede practicarse fácilmente empleando un tubo de combustión de 0^m,50 de longitud, provisto de tres tapones de amianto recubiertos de lámina de platino, como los que se representan en la fig. 6. El espacio a, a_1 , de 0^m,25 de longitud para estas sustancias, se llena de una cantidad de amianto platinado que contenga de seis á ocho gramos de negro de platino; en este mismo espacio se colocan además, una porción de trozos de alambre de plata, arrollados en espiral y distribuidos irregularmente por el interior del tubo, pero procurando, sin embargo, que la mayor parte de ellos se hallen reunidos en la proximidad de los tapones que limitan la sección citada.

La combustión se practica lo mismo que en los casos anteriores, y únicamente se procura, cuando la sustancia haya desaparecido de la navecilla ó del tubito, que la corriente gaseosa sea más lenta, á fin de que los elementos halógenos queden perfectamente absorbidos por el alambre de plata en el interior del tubo. Terminada la combustión se enrojece éste en una corriente de hidrógeno, y se le deja enfriar en la misma, sometiéndolo después á idénticas operaciones en una corriente de aire; de tal modo, queda dispuesto el tubo para una nueva combustión. La superficie metálica de la plata, regenerada según acaba de indicarse, parece que inicia la descomposición de las sustancias que encierran los elementos halógenos, apoderándose de estos últimos, y dejando libre el resto de materia orgánica, cuyo carbono é hidrógeno sometidos inmediatamente á la acción oxidante del platino en presencia de la corriente de oxígeno, se trasforman por completo en anhídrido carbónico y en agua.

El alambre de plata que forma las espirales empleadas en estos casos, sufre al cabo de un largo uso modificaciones en su

estructura, aumentando mucho de volúmen, y convirtiéndose de flexible y elástico que era, en quebradizo, hasta el punto de romperse fácilmente al más ligero contacto. Esta circunstancia no constituye, sin embargo, inconveniente alguno, y es hasta cierto punto ventajosa, pues la acción del metal poroso y frágil es mucho más enérgica que la del dúctil y pulimentado, en atención á que este último ofrece una superficie mucho menor.

Si se enrojecen suavemente las espirales de plata en una fuerte corriente de cloro, ántes de colocarlas por vez primera en el tubo de combustion, y si se reduce en seguida el cloruro argéntico formado, por medio de una corriente de hidrógeno, el tránsito de la modificación flexible á la frágil y porosa se consigue con gran rapidez, y con el metal así modificado podrán verificarse probablemente en un mismo tubo muchas análisis sucesivas, sin tener que enrojecerle al final de cada una de ellas, en la ya citada corriente de hidrógeno. Esta última operación puede utilizarse también para determinar directamente la cantidad de cloro, recogiendo, el ácido clorhídrico producido, en una disolución de carbonato potásico puro, contenida en un tubo de bolas de Will y Varrentrapp. Este líquido se echa despues en un vaso de precipitados, se le acidula con ácido nítrico, y en seguida se le precipita con la disolución de nitrato argéntico. Por tal procedimiento obtuvo Kopfer números algo aproximados, pero sin la seguridad de un verdadero método; en su trabajo ofrece ocuparse más adelante de esta misma cuestión y comunicar los resultados que en ella obtenga.

3.—ANÁLISIS DE SUSTANCIAS NITROGENADAS.

Desarrollo sucesivo del procedimiento práctico.—Las combinaciones orgánicas nitrogenadas pueden dividirse, respecto á los productos que de su combustion se originan, en dos grupos principales: 1.º sustancias que contienen el nitrógeno directamente unido al oxígeno; y 2.º sustancias que le encierran bajo la forma de residuo amoniacal.

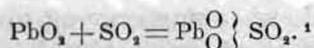
A la primera clase pertenecen, en primer término, todos los cuerpos nitrados, es decir, todos aquellos que, á consecuencia de una sustitucion, encierran entre sus elementos el grupo NO ó el NO₂; también se incluyen en ella los éteres de los ácidos nitroso y nítrico y otras varias sustancias. El carácter general que á estos cuerpos distingue, es su marcada tendencia á detonar bajo la influencia del calor, y el producir por su combustion cantidades considerables de vapores rojos. En el segundo grupo

se incluyen todas aquellas combinaciones en las cuales el nitrógeno se halla directamente unido al carbono ó á lo más al hidrógeno. En él se agrupan las aminas, amidas é imidas; los nitrilos, los derivados de la urea, la mayor parte de las combinaciones del cianógeno y algunas otras sustancias. Su carácter genérico se funda en que al arder en el oxígeno dejan libre, lo mismo que el amoniaco, su nitrógeno, dando lugar también á la formación simultánea de mínimas cantidades de nitrato y nitrito amónicos. A estas últimas sustancias podrá aplicárseles, pues, el procedimiento descrito anteriormente para las no nitrogenadas comprendidas en la sección primera. Los experimentos realizados para confirmar esta sospecha demuestran perfectamente la posibilidad de dicha aplicación, en el caso de contener las sustancias analizadas mucho hidrógeno y una cantidad pequeña, al propio tiempo, de oxígeno. Así la análisis de la urea, de las aminas y de las amidas puede practicarse muy bien por el indicado procedimiento.

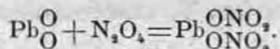
Pero no sucede lo mismo cuando se trata de las combinaciones poco hidrogenadas pertenecientes al segundo grupo. En la combustión de tales sustancias puede determinar el platino bajo ciertas condiciones, la unión directa del nitrógeno con el oxígeno y la formación consiguiente de vapores rojos. La observación hecha por Davy acerca del enrojecimiento de una espiral de platino calentada, cuando se la sumerge en una mezcla de oxígeno y cianógeno, y de la producción simultánea de vapores rojos, manifiesta la posibilidad de que tales fenómenos se produzcan en la combustión de ciertas sustancias nitrogenadas, en presencia del platino y de la corriente de oxígeno que se emplean en el procedimiento de Kopfer. Y, en efecto, la experiencia demuestra que la formación de dichos vapores apenas puede evitarse en la combustión del ácido parabánico, de la cafeína y de otras muchas sustancias. Estos vapores llenan la bola vacía del tubo de cloruro cálcico, y son absorbidos en parte por esta sustancia, y en parte también por la legía potásica del tubo de bolas de Liebig. A consecuencia de dicha absorción se producen errores, á veces muy considerables, en el cálculo de las cantidades de carbono é hidrógeno que corresponden á las sustancias analizadas. Y, por lo tanto, para todas las que se hallen en este caso, debe seguirse el mismo procedimiento de análisis que para los cuerpos nitrados pertenecientes al grupo primero.

La determinación del carbono é hidrógeno de las sustancias

nitrogenadas capaces de producir vapores rojos en las condiciones que acaban de indicarse, exige principalmente que dichos vapores formados por el peróxido de nitrógeno no pasen al aparato de absorción; y esto puede conseguirse de dos maneras: ó descomponiéndolos en sus dos elementos inmediatamente después de formados, ó reteniéndolos dentro del mismo tubo de combustión por medio de una sustancia que sea capaz de absorberlos. En el método de Liebig se acude al primer medio, colocando en la parte anterior del tubo de combustión un rollo de lámina de cobre ó virutas del mismo metal, que se someten desde el principio de la operación al rojo. Pero en el procedimiento de Kopfer no puede acudirse al uso del cobre, porque éste sería oxidado bien pronto por la corriente de oxígeno que atraviesa el tubo, y perdería en seguida su facultad reductora sobre los compuestos nitrosos. Así, pues, se hace necesario seguir el segundo de los caminos anteriormente indicados y buscar, por lo tanto, una sustancia que sea capaz de absorber los vapores rojos ántes de su salida del tubo de combustión. La sustancia que mejor se presta á este objeto es, sin duda, el peróxido de plomo. Bien conocida es la propiedad que presenta este compuesto de absorber con enrojecimiento de su masa el gas sulfuroso, convirtiéndose en sulfato, según expresa la igualdad siguiente:



Y es de creer, por lo tanto, que reaccione de una manera análoga sobre el peróxido de nitrógeno, convirtiéndose en nitrato, conforme indica la igualdad adjunta:



Los experimentos practicados por Kopfer confirmaron la exactitud de esta sospecha; pero no teniendo á la mano en sus primeros ensayos el peróxido de plomo, empleó en su lugar el minio. Para reconocer las ventajas de esta última sustancia hizo una combustión de la dinitrobenzina, cuerpo que desprende gran cantidad de vapores rojos en el acto de su oxidación. El aparato que usó para dicho objeto se halla representado en la fig. 7. Los tapones de amianto señalados en ella con las letras a_1 , a_2 y a_3 estaban recubiertos por una lámina de plata. En el espacio a_1e se colocaba una cantidad de amianto platinado que

¹ Las fórmulas que empleamos son las mismas que las que usa Kopfer en su trabajo.

contuviese siete ú ocho gramos de negro de platino. El tapon *e*, desprovisto de lámina de plata, servia para separar el amianto platinado de la seccion anterior de una mezcla de quince gramos de minio con amianto, que llenaba la inmediata *a₃*, *e*. La disposicion de las cajas empleadas como hornos de combustion aparece

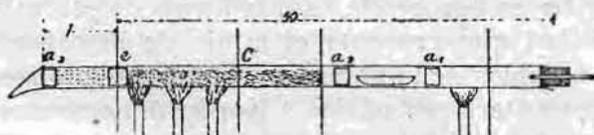


Fig. 7.

representada en el grabado por las líneas verticales. Las dos secciones del tubo últimamente citadas se hallaban recubiertas por tres ó cuatro vueltas de tela metálica, y durante la combustion propiamente dicha no se sometian á la accion del calor. Al final del experimento se separaba, por medio de una pequeña llama, toda el agua que hubiese podido condensarse en la seccion *a₃*, *e*, y reducida á vapor, era arrastrada por la corriente gaseosa hácia el tubo de cloruro cálcico. Los demás detalles del experimento en nada se diferencian de los indicados á propósito del análisis de las sustancias que contienen elementos halógenos.

De los resultados conseguidos en este primer ensayo, se deducen para la cantidad de carbono é hidrógeno de la sustancia analizada, números bastante más pequeños que los verdaderos, y cabe por lo tanto la duda de si el minio habrá podido absorber parte del agua y del anhídrido carbónico producidos, reteniendo este último bajo la forma de carbonato. Para confirmar esta sospecha enlazó Kopfer nuevamente el aparato de absorcion con el tubo, y corriendo la caja provista de los tres mecheros hasta *a₃*, calentó por medio de éstos y en una corriente de aire la seccion que contenia el minio. Hecho esto sin que llegaran á observarse vapores rojos en el tubo de cloruro cálcico, y pesado el aparato de absorcion despues del enfriamiento conveniente, se obtuvo un aumento de peso, que aproximó considerablemente los números calculados para la cantidad de carbono é hidrógeno de la sustancia, á los que se deducen de la fórmula admitida para esta última.

Para valuar aproximadamente la capacidad de absorcion del minio, así como la cantidad de peróxido de nitrógeno producido en la combustion de la dinitrobenzina, calentó Kopfer fuertemente, despues de los experimentos ya descritos, la parte del

tubo que contenía el minio, y recogió los vapores rojos producidos, que eran arrastrados por una corriente de aire, en un tubo de bolas con legía de potasa cáustica, y previamente pesado. Del aumento de peso que experimentó este último, se deduce, que una tercera parte, próximamente, del nitrógeno contenido en la dinitrobenzina, se desprende bajo la forma de peróxido.

La propiedad que presenta el minio de absorber fácilmente cantidades notables de anhídrido carbónico, según resulta de los experimentos anteriores, obligó á Kopfer á hacer nuevos ensayos con el peróxido de plomo, compuesto que ya había considerado en un principio como el más á propósito para la absorción de los vapores nitrosos. La disposición del aparato que usó para los ensayos verificados con esta sustancia es idéntica á la que representa la fig. 7. El espacio $a_3 e$ del tubo de combustion contenía, en el presente caso, en lugar del minio empleado en los experimentos anteriores, unos veinte gramos de peróxido de plomo, que parte en pequeños trozos, y parte también en polvo, llenaban por completo el tubo en la sección indicada. Esta última se sometía durante la desecación de aquel, á la acción de una pequeña llama de 0^m,04 de altura, que se hacía avanzar poco á poco desde e hasta a_1 . Dispuesto ya el tubo para la combustion, practicó Kopfer dos sucesivas de la dinitrobenzina, procurando evitar las detonaciones, que á veces se producen, por medio de un calentamiento gradual de dicha sustancia. Al terminar la combustion propiamente dicha, volvía á calentarse la sección $a_3 e$ del tubo, del propio modo que se había practicado durante la desecación del mismo. El desprendimiento considerable de anhídrido carbónico, producido como resultado de esta operación, inclina á suponer que el peróxido empleado contenía algo de protóxido, el cual, convertido en carbonato durante la combustion de la sustancia, era descompuesto más tarde por el aumento de temperatura.

Esta sospecha fué confirmada posteriormente por nuevos experimentos, que practicó Kopfer con diversas sustancias y en condiciones muy análogas á las que se acaban de exponer. De las observaciones verificadas con tal motivo, se deduce, que la absorción más ó menos considerable del anhídrido carbónico es producida por el protóxido de plomo, que acompaña desde un principio al peróxido empleado, y por el que puede originarse mediante la acción del calor sobre esta última sustancia. Para evitar esta segunda causa de error, empleó Kopfer en otros nuevos ensayos un baño de aire, formado por una pequeña cajita de

hierro, dentro de la cual colocaba la parte del tubo de combustion que contenia el anhídrido plúmbico. Por este procedimiento podia someter dicha sustancia á una temperatura de 150 á 180°; temperatura capaz de descomponer el carbonato sin producir alteracion alguna sobre el peróxido. Pero como á pesar de esta precaucion el anhídrido plúmbico absorbia cantidades notables del carbónico, tuvo que recurrir Kopfer para evitar tales causas de error, al empleo de una corriente de gas carbónico seco, que atravesando el aparato ántes de la combustion, convirtiese todo el protóxido de plomo en carbonato. De este modo se obtuvieron resultados muy satisfactorios, que permiten establecer un nuevo método sencillo y exacto para el análisis de las sustancias nitrogenadas.

3.—ANÁLISIS DE SUSTANCIAS NITROGENADAS.

Exposicion detallada del procedimiento práctico.—El metodo, seguido por Kopfer para el análisis de las sustancias nitrogenadas, se diferencia muy poco del que empleó en los últimos ensayos que acaban de referirse. Para la combustion de tales cuerpos aconseja el uso de un tubo de 0^m,60 de longitud, que ofrece gran analogía en su disposicion interior con el representado en la fig. 7. Sobre la superficie interna del tapon a_1 , situado á la izquierda de esta última, se comprimen por medio de una varilla de vidrio unos trozos de amianto puro, y en seguida se llena el espacio a_2e con peróxido de plomo granugiento ¹ que ocupa una extension de 0^m,05. El peróxido que pueda quedar adherido á las paredes internas del tubo en la seccion $e a_1$, se separa por medio de un trozo de papel de filtro arrollado sobre una varilla de vidrio. Limpio ya el tubo se introduce en él un poco de amianto, y despues el tapon e que como el a_2 se encuentra recubierto por una fina lámina de platino. El espacio comprendido entre e y a_2 se llena de amianto platinado que contenga unos ocho gramos de negro de dicho metal. La seccion $C a_2$ se recubre exteriormente con unas vueltas de tela metálica,

¹ El peróxido de plomo que emplea Kopfer para este caso, se prepara por una ebullicion prolongada del minio con ácido nítrico; el precipitado que resulta, se lava repetidas veces por contacto y decantacion con agua caliente, se le coloca despues en una cápsula de porcelana, y por último se le deseca al baño maria. La masa obtenida se divide en pequeños trozos en un mortero, y por medio de una tela metálica, cuyas mallas sean de 0^m,002, se separa el polvo fino y las particulas más pequeñas, y despues con otra de mallas más anchas los trozos gruesos. La masa granugienta formada por los trozos que pasan por este segundo tamiz. es la que se emplea para cargar los tubos de combustion.

y la parte restante del tubo descansa sobre una doble canal de la misma naturaleza. La figura 8, da una idea de la forma y co-

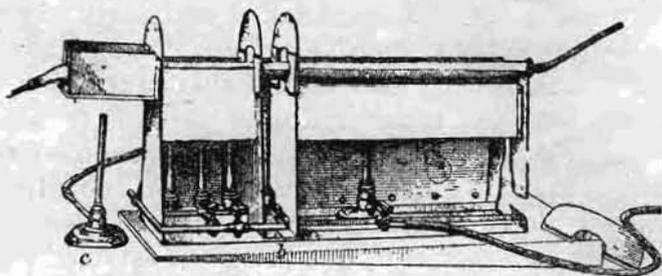


Fig. 8.

locacion del pequeño baño de aire que rodea la parte del tubo que contiene el peróxido de plomo.

Un tubo dispuesto de la manera expresada puede servir para diez ó doce combustiones sucesivas, sin que haya el menor peligro de que los vapores nitrosos dejen de ser absorbidos en su totalidad ántes de la salida del tubo, pues la experiencia ha demostrado que cinco gramos de peróxido bastan para cuatro combustiones sucesivas, y la cantidad de esta sustancia, que llena los 0^m,05 de la seccion *a,e*, se eleva á diez y ocho ó veinte gramos.

Muchos químicos prefieren para la análisis de los cuerpos nitrados, que la extremidad A del tubo no se encuentre estirada en punta, sino que, por el contrario, pueda cerrarse con un tapon de goma elástica horadado, por cuyo agujero pase un tubo de vidrio que enlace con el aparato de cloruro cálcico. De este modo se puede renovar en todo tiempo el peróxido de plomo sin que haya necesidad de romper el tubo. Pero este cambio no deja de ofrecer bastantes inconvenientes, porque en primer término, el ajuste del tubo de cloruro cálcico y el cierre hermético del de combustion, en A, son operaciones bastantes incómodas. Además, el peróxido de plomo puede absorber durante ellas la humedad atmosférica, y el tapon de goma elástica higroscópico que se halla antes de la combustion y durante el transcurso de la misma en condiciones muy distintas, puede ceder bajo el influjo del calor su humedad, lo cual perjudicará notablemente para la determinacion exacta del hidrógeno. Es preferible, por lo tanto, la disposicion adoptada por Kopfer, pues con ella apenas se ponen en contacto los gases secos con la superficie interna del tubo de goma elástica que une el de combustion al de cloruro cálcico. Y, para más exactitud en los resultados, conviene sus-

tituir por otro nuevo el tubo que haya servido durante diez ó doce operaciones sucesivas.

Montado el tubo de combustion debe desecársele cuidadosamente, saturando, al mismo tiempo, con una corriente de anhídrido carbónico seco, la pequeña cantidad de protóxido de plomo que acompañe al peróxido empleado. Para conseguir este objeto, se le coloca sobre el horno, segun representa la fig. 8, se encienden los tres mecheros de la izquierda y tambien el que se halla debajo del pequeño baño de aire, y se hace pasar por el interior del tubo durante tres cuartos de hora, una corriente rápida de anhídrido carbónico. Despues se calienta del mismo modo en una corriente de aire, y en ella se le deja enfriar. Así dispuesto, puede procederse en seguida á la combustion; y, ántes de practicar otras nuevas con este mismo aparato, deberá desecársele durante media hora en una fuerte corriente de aire, aún cuando hubiese permanecido perfectamente cerrado y sólo se dejase de usar muy poco tiempo. Estas precauciones se han de tener muy en cuenta, segun advierte Kopfer, para conseguir una determinacion exacta del hidrógeno.

Los demás detalles del procedimiento apénas se diferencian de los recomendados para el análisis de las sustancias que encierran elementos halógenos. Los mecheros *b* y *C* se encienden al final de la combustion propiamente dicha, y al mismo tiempo se sustituye la corriente de oxígeno por otra de aire. La parte del tubo que contiene el peróxido de plomo se somete de este modo á una temperatura de 130 á 200° C; y en tales condiciones cede aquella sustancia toda el agua que absorbió durante el transcurso de la combustion, sin que sufran cambio alguno el nitrato y carbonato que al citado peróxido acompañan.

Este mismo procedimiento podrá aplicarse para la análisis de las sustancias orgánicas que contengan fósforo, arsénico ó antimonio.

4.—ANÁLISIS DE SUSTANCIAS SULFURADAS.

Estas sustancias desprenden por su combustion anhídrido sulfuroso, que se convierte en parte en sulfúrico al contacto del platino y de la corriente de oxígeno usados en el procedimiento de Kopfer. Para su análisis será necesario retener estos cuerpos antes de su salida del tubo de combustion, lo mismo que si se tratase de sustancias nitradas, y el procedimiento recomendado para estas últimas tendrá feliz aplicacion en el presente caso. Los resultados obtenidos por Kopfer en la combustion

de la esencia de mostaza confirman por completo tal sospecha. Y, por lo tanto, para la análisis de las sustancias sulfuradas deben seguirse las mismas reglas que para el de las nitrogenadas pertenecientes al segundo grupo.

5.—ANÁLISIS DE SUSTANCIAS QUE CONTIENEN ELEMENTOS DE DIVERSOS GRUPOS.

1. *Análisis de sustancias sulfo-nitrogenadas.*—Estos cuerpos se analizan del mismo modo que los correspondientes al grupo anterior.

2. *Análisis de sustancias nitrogenadas que contienen elementos halógenos:*—Para estos cuerpos se emplea el mismo tubo de combustión que para los nitrados (fig. 7), con la única diferencia de añadir en la sección *a,e*, junto con el amianto platinado, unos treinta gramos de alambre de plata. El tapon *e* debe entrar en este caso con mucha holgura en el tubo, ó estar provisto de un largo alambre de platino que permita sacarle fácilmente. Esta precaución es necesaria, porque cuando se observa que la plata no absorbe por completo los cuerpos halógenos que se desprenden, debe separarse el tapon citado, para sacar en seguida la mezcla de amianto y de plata fuera del tubo y llevarla á otro en el cual se la somete á una temperatura elevada en presencia de una corriente de hidrógeno. Renovada de tal suerte la superficie del alambre de plata, puede volverse á colocar con el amianto en el primer tubo, para practicar despues de la desecación debida las combustiones que sean precisas.

Por este mismo procedimiento se analizan las sustancias sulfuradas que contienen elementos halógenos, y las que al mismo tiempo que estos últimos encierran los correspondientes al grupo del nitrógeno.

VENTAJAS DEL NUEVO PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS ELEMENTAL ORGÁNICA SOBRE EL DEL ÓXIDO DE COBRE.

Las ventajas del procedimiento, que acabamos de exponer, resultan con toda evidencia de un estudio comparativo que sobre ambos métodos de análisis elemental orgánica ejecutó Kopfer en union de los Dres. Schulz y Beck. Las mismas sustancias fueron analizadas simultáneamente por estos químicos, empleando el primero su procedimiento y los últimos él del óxido de cobre. Todas las circunstancias de las experiencias fueron determinadas con la mayor exactitud, y lo mismo de ellas, que de los resultados obtenidos, se deducen ventajas incuestionables para el procedimiento de Kopfer. Este método no sólo conduce á resultados exactos en todos aquellos casos para los que se aplican

los métodos anteriores, sino que los proporciona también tratándose de sustancias, que no pueden ser analizadas por estos últimos. La ejecución de un análisis según el nuevo procedimiento exige la mitad próximamente del tiempo que reclama el antiguo, y la cantidad de hidrógeno se aprecia por lo general con más exactitud. La marcha de la combustión puede seguirse con la vista paso á paso; el aparato se domina perfectamente, y puede elevarse ó disminuirse con suma rapidez la temperatura en un punto determinado del tubo, variando la posición del mechero E. No sucede lo mismo en el método del óxido de cobre ó del cromato plúmbico, en el cual el tubo de combustión colocado á un fuerte calor rojo dentro de un gran horno de gas, se encuentra en contacto de masas considerables de cuerpos malos conductores, que impiden todo cambio convenientemente rápido de temperatura. También ofrece el procedimiento de Kopfer la ventaja de ser mucho más económico. Por de contado hay un ahorro considerable de tubos de vidrio. Uno mismo sirve cuando ménos para ocho combustiones y en algunos casos pueden practicarse con él hasta diez y ocho. Del mismo modo, los nuevos hornos de combustión presentan bastantes ventajas sobre los de Glaser, ya porque su precio es mucho menor, como también porque no exigen un gasto tan considerable de gas, y no producen tampoco el fuerte calor que se experimenta con estos últimos.

A pesar de tan notables ventajas muchos químicos se han escandalizado, según indica Kopfer, por el gasto de platino que exige su procedimiento, pero hay que advertir que la cantidad de veinte gramos que de dicho metal se necesita, no requiere una reparación frecuente, de suerte que hecho el gasto una vez, no hay que repetirlo en muchísimo tiempo. Dos tubos de combustión bastan para analizar todas las sustancias orgánicas, y el amianto platinado que se usa no hay necesidad de renovarle, porque, aún cuando adquiriera con el tiempo un color más claro, la influencia de su superficie continúa siendo bastante enérgica para permitir bajo condiciones convenientes una oxidación completa de las sustancias orgánicas.

Todas estas razones inclinan á admitir que el nuevo procedimiento de Kopfer recibirá bien pronto la aceptación unánime de los químicos, pues constituye sin disputa un gran adelanto en la parte de la química analítica que se consagra á averiguar la exacta composición de las sustancias orgánicas.

TEORÍA DE LA LLAMA Y EXPERIMENTOS QUE LA CONFIRMAN.

No es nuestro objeto, al escribir las siguientes líneas, el dar á conocer ninguna teoría nueva ni mucho ménos original acerca del asunto que sirve de encabezamiento al presente artículo. Aspiramos sencillamente á dar á nuestros lectores una idea clara del fenómeno de que se trata, y para conseguirlo, ponemos de manifiesto todos aquellos experimentos que contribuyen á su exacta inteligencia, y que publicados en obras y revistas extranjeras consideramos poco conocidos en nuestra patria. La importancia del asunto bajo el punto de vista científico, y la conveniencia de desarraigar ideas que se admiten por lo comun en la enseñanza elemental, á pesar de hallarse en abierta pugna con la exactitud de los hechos, nos mueven tambien á la publicacion de este trabajo, que deseamos redunde, siquiera sea en pequeña escala, en beneficio de la enseñanza.

Todos conocemos prácticamente lo que es una llama y su definicion científica no ofrece tampoco grandes dificultades. La llama no es más que un caso particular de la combustion; es la combustion de una corriente gaseosa. Sólo cuerpos que se hallen en este estado ó aquellos que puedan adquirirle á beneficio de una temperatura conveniente, presentarán por su combustion el fenómeno de la llama. Las sustancias sólidas no volátiles, y que tampoco puedan descomponerse bajo la accion del calor en productos que lo sean, arderán con incandescencia pero nunca con llama. Así cuando se echan sobre una gran llama de gas de un mechero de Bunsen, carbon en polvo, limaduras de hierro, flor de azufre ó pez griega finamente dividida, observamos, que la combustion en las dos primeras sustancias va acompañada de la viva incandescencia de sus particulas, miéntras tanto, que para las últimas hay produccion de pequeñas llamas.

La llama no es siempre el resultado de un mismo fenómeno químico, y aún cuando en la mayor parte de los casos sea el símbolo externo de la combinacion, se puede originar, sin embargo, al descomponerse determinadas sustancias. Tal sucede con el cloruro de nitrógeno y con el ácido yodhídrico; el primero al contacto de la esencia de trementina, y el segundo bajo la accion del calor, ambos se destruyen con produccion de llama. Tampoco presentan todas las llamas la misma estructura, y por este concepto pueden dividirse en macizas y huecas; pertenecen al primer grupo todas aquellas cuyo cuerpo entero está formado por el gas encendido, á causa de producirse en todos sus puntos

el mismo desarrollo de calor y la misma reaccion; como ejemplos pueden citarse las del cloruro de nitrógeno y del ácido yodhídrico anteriormente indicadas, y tambien las que se producen por la combustion de las mezclas explosivas, como la del gas detonante, de la pólvora, etc. Las llamas huecas son las que se observan de ordinario, y su estudio es tambien el que ofrece mayor interés. Dichas llamas se producen cuando un chorro de gas penetra en la atmósfera de otro con el cual pueda combinarse, siempre que uno de ellos esté calentado á temperatura conveniente. Segun esto, la combinacion sólo puede verificarse en la superficie de contacto; superficie que, á causa de la difusion de ambos gases, se convierte en una capa de limitado espesor. Esta capa tiene una forma cónica y recubre una porcion de gases que no arden, y que se encuentran separados por ella de los que constituyen la atmósfera exterior. En la parte interna de tales llamas no hay por consiguiente elevacion de temperatura, porque en ella no se produce reaccion alguna, y los gases que la forman permanecen frios segun puede demostrarse por varios experimentos. Uno de los más á propósito para este objeto puede practicarse haciendo uso de un ancho cilindro de vidrio, de los que se emplean en las lámparas de gas de Argand; cilindro cerrado inferiormente con un tapon de corcho por el que atraviesa un tubo de vidrio que conduce el gas de un mechero, y provisto en su parte superior de una tela metálica tupida que se fija con un anillo de laton á los bordes del mismo. En el centro de la tela metálica se coloca un montoncito de pólvora, se abre en seguida la llave del gas, y por medio de una larga cerilla encendida colocada al extremo de un alambre y que se aproxima á la tela metálica de arriba hácia abajo, pero no lateralmente, se inflama la corriente gaseosa despues de que todo el aire haya sido expulsado del tubo. Al través de la gran llama, que de este modo se produce, se observa que la pólvora colocada en su interior no arde, y sólo puede conseguirse su inflamacion cuando se disminuye la magnitud de la llama cerrando un poco la llave, hasta que su extremidad se ponga en contacto con la materia combustible. Para el mejor éxito de este experimento conviene evitar las corrientes de aire, á fin de que la llama se mantenga tranquila y sin oscilacion alguna.

Como la combustion de los gases sólo se verifica segun llevamos indicado en su zona de contacto, es de todo indiferente que uno de ellos penetre bajo la forma de chorro en la atmósfera del otro, ó que éste se introduzca del mismo modo en

la atmósfera del primero. En ambos casos, en el gas que penetra bajo la forma de chorro es en el que se observa la llama. De él decimos que es *combustible* y que arde. El que forma la atmósfera exterior le llamamos *comburente*. Pero como la mayor parte de las llamas que observamos, y cuya luz se utiliza para los fines de la vida, se producen en la atmósfera que nos rodea á beneficio del oxígeno en ella contenido, el cual se combina con la materia que arde, estamos acostumbrados á observar el fenómeno de la llama en aquellos gases, que como el hidrógeno, el del alumbrado, los vapores de los hidrocarburos, benzina, petróleo etc., se unen con el oxígeno á determinadas temperaturas, y en cambio apenas conocemos las *llamas del aire y del oxígeno* en el seno de atmósferas formadas por los primeros gases. Y por esta misma razón damos con frecuencia á las expresiones de *comburente* y *combustible*, puramente relativas, un sentido absoluto que en modo alguno puede concedérseles, y que es al mismo tiempo un obstáculo serio para la exacta inteligencia de la teoría que nos ocupa. Y que este error se halla muy generalizado lo demuestra, el que en muchas de las obras dedicadas á la enseñanza se lee, por ejemplo: que el oxígeno es un elemento comburente pero no combustible; que el hidrógeno es un elemento combustible pero no comburente; sin tener en cuenta que ambos gases son las dos cosas según las circunstancias, y que aquellas expresiones sólo tienen un valor puramente relativo.

Muchos experimentos pueden practicarse en confirmación de la teoría que estamos exponiendo, pero entre ellos vamos á escoger, tomándolos de una acreditada obra alemana¹ publicada recientemente, aquellos más instructivos y fáciles de ejecutar, y que estando puede decirse al alcance de todo el mundo, son más á propósito para nuestro objeto. Estos mismos experimentos son los que practicamos todos los años ante los alumnos de nuestro curso, y podemos asegurar, por lo tanto, su buen éxito. Como en ellos las llamas están formadas por los gases que constituyen ordinariamente atmósfera, y las atmósferas constituidas por los gases que llamamos comunmente combustibles, se denominan á las llamas así obtenidas *llamas inversas*.

Una de las disposiciones más sencillas é ingeniosas para demostrar la combustión del oxígeno en el hidrógeno ó en el gas del alumbrado, es, sin duda, la ideada por K. Heumann y que representa la figura 9. Dos tubos de quinqué A y B cerrados por

¹ K. HEUMANN *Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie*, página 103 y siguientes.

su parte inferior con dos tapones de corcho bihoradados sirven al efecto. Por los agujeros de estos corchos pasan otros dos tubos, uno pequeño acodillado que mediante otro de goma comunica con el gasómetro respectivo de oxígeno ó hidrógeno, y otro en U de mayor diámetro que une los dos tubos de quinqué anteriormente citados; á los extremos *b* y *b'* de este último se arrojan unas pequeñas láminas de platino que les protegen de la elevada temperatura producida por la combustión de los gases. Para practicar el experimento, se cierra primero con un tapon de corcho ó de goma elástica la extremidad superior del tubo A, se separa de su tapon respectivo el tubo B, y en seguida se hace pasar por el primero una corriente de hidrógeno que despues de desalojar el aire en él contenido, saldrá por la extremidad *b'* del tubo en U; inflamado el chorro de hidrógeno que sale por este punto, se vuelve á colocar sobre el tapon correspondiente el

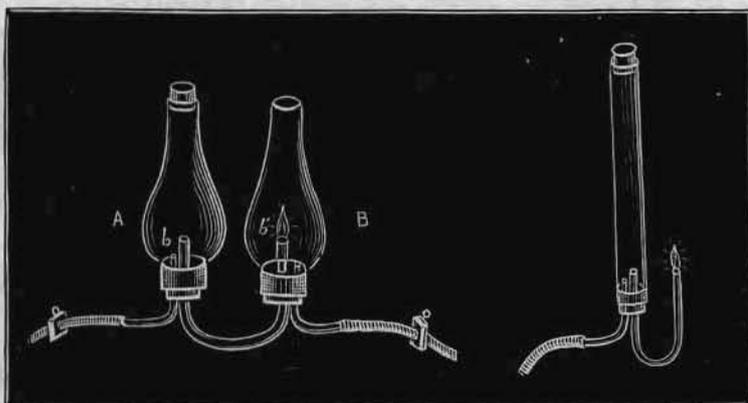


Fig. 9.

Fig. 10.

tubo B, teniendo cuidado, ántes de practicar esta operacion, de hacer llegar al interior del mismo una corriente de oxígeno por medio del tubo de goma elástica colocado á la derecha de la figura. Con la pinza de tornillo, que rodea al tubo de goma del lado opuesto, se regula la corriente de hidrógeno hasta dar á su llama una altura de 0^m,02 á 0^m,03. Para producir ahora la llama inversa, no hay más que abrir la extremidad superior del tubo A cerrando con el mismo tapon la del tubo B. La llama de hidrógeno *b'* disminuyé en seguida de altura, y al instante desaparece, presentándose en el extremo *b* del tubo en U convertida en llama de oxígeno. La corriente de este gas se regula como ántes se hizo con la del hidrógeno, por medio de la pinza de tor-

nillo respectiva, hasta dar á la llama del oxígeno una altura de 0^m,02 á 0^m,03.

El escaso poder luminoso de las llamas así obtenidas es un inconveniente para la demostracion que nos ocupa, pero puede remediarse con facilidad colocando en el interior de los tubos de goma, que comunican con los gasómetros, un poco de carbonato estróncico obtenido por precipitacion y desecado. Esta sustancia comunica color rojizo á las llamas y las hace visibles.

Para montar más fácilmente el aparato que acabamos de describir, puede sustituirse el tubo en U, *b b'*, representado en la figura 1.^a con dos verticales reunidos por otro de goma elástica. Aun cuando la llama producida en los extremos *b* y *b'* posee una temperatura muy elevada, su paso de uno á otro punto por el interior del tubo de goma es tan rápido, que no puede producir alteracion alguna en este último. Con el mismo aparato y operando de igual modo puede practicarse la combustion del oxígeno en el gas del alumbrado, y en este caso no hay que acudir á ninguna sustancia que haga visibles las llamas, pues son éstas ya bastante luminosas por sí mismas.

Para demostrar la combustion del aire en el hidrógeno tambien se podria hacer uso del anterior aparato, pero es más sencillo y ventajoso para tal objeto el representado en la figura 10. El tubo que lo forma es de 0^m, 03 de anecho por 0^m, 35 de largo, y se halla cerrado en sus extremos segun indica la figura. Así dispuesto, se hace llegar, por el tubo de goma que enlaza con el codillo del tapon inferior, una corriente rápida de hidrógeno, y cuando este gas haya desalojado el aire del cilindro, se le inflama en la extremidad exterior del tubo en U, segun aparece en la figura. Ahora se quita el tapon, y la llama atravesando el tubo en U aparecerá inmediatamente en el extremo colocado en el interior del cilindro. Esta llama es la del aire en atmósfera de hidrógeno, y para hacerla más visible puede colocarse en la parte encorvada del tubo en U una sal pulverulenta que sea capaz de colorearla. Al mismo tiempo el hidrógeno que sale por la parte superior del cilindro se inflama, produciéndose de vez en cuando unas pequeñas explosiones. Para que el experimento salga con toda brillantez, es necesario que la corriente de hidrógeno sea rápida, y que el extremo del tubo en U colocado en el interior del cilindro se halle bastante más alto que el del codillo próximo. La llama del aire puede durar en estas condiciones lo que la corriente de hidrógeno, y continuar ardiendo, por lo tanto, todo el tiempo que convenga.

Ademas de las disposiciones ingeniosas que acabamos de describir, se encuentran otras, en la obra que hemos citado, tanto ó más sencillas que las anteriores, y de aplicacion especial para las combustiones recíprocas del aire y del gas del alumbrado. El aparato que se emplea con tal objeto es muy sencillo, y consta de un tubo cilíndrico de vidrio de los que se usan en las lámparas de gas de Argand, cerrado por su parte inferior, segun representa la fig. 11 con un tapon de corcho bihoradado. Por el agujero central de dicho tapon pasa un tubo de vidrio de un centímetro á centímetro y medio de diámetro, abierto por sus dos extremos, y por el lateral un simple codillo que se pone en comunicacion mediante un tubo de goma con el mechero de gas. La extremidad superior del cilindro está provista de una sencilla armadura de laton, que tiene un agujero circular en su parte céntrica, el cual puede cerrarse por medio de una placa de la misma sustancia.

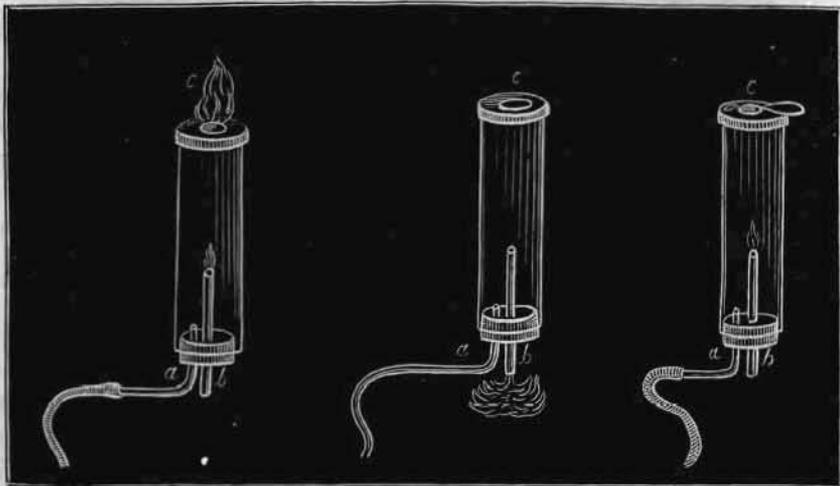


Fig. 11.

Para operar con este aparato se abre primero el orificio de la armadura superior, y en seguida la llave del gas. Cuando todo el aire haya sido desalojado del cilindro, se inflama con una cerilla encendida colocada al extremo de un alambre de hierro, la corriente de gas, que presentará una llama ordinaria en *c*, más ó ménos voluminosa. Inmediatamente despues se introduce una cerilla encendida por el tubo *b* hasta llegar al extremo interior, y entónces aparece en éste una llama, que es la del aire en la atmósfera del gas del alumbrado. Se produce de este modo el cu-

rioso experimento que representa el primer dibujo de la fig. 11; en él aparecen la llama directa del gas en el aire, y la inversa del aire en el gas, una sobre otra, y pueden mantenerse en esta disposicion todo el tiempo que se quiera. La entrada del aire por el tubo *b* se produce en este caso mediante el tiro determinado por la salida y combustion del gas en el orificio *c*. La inflamacion de la corriente de aire en el extremo superior del tubo *b*, no es fácil de conseguir cuando se maneja por vez primera el aparato, pero se obtiene con toda seguridad abriendo casi por completo la llave del mechero. El aparato que estamos describiendo ofrece tambien la ventaja de poder convertir rápidamente la llama inversa en ordinaria y al contrario. Para conseguirlo se cierra el agujero circular *c* por medio de la placa dispuesta al efecto, y entónces la llama inversa que arde en el extremo superior del tubo *b*, desciende por éste para convertirse en ordinaria en su extremo inferior, segun representa el segundo dibujo de la fig. 11. Si se quiere volver ahora á la llama inversa se abre la válvula *c*, segun aparece en el tercer dibujo de la indicada figura. Debe advertirse que en algunas ocasiones, al pasar de la llama inversa á la ordinaria, se apaga aquélla por enfriarse los gases al atravesar el tubo. Pero este inconveniente se evita siempre que el tubo *b* sea de poca longitud, y manteniendo al propio tiempo bastante abierta la llave del mechero.

Este mismo aparato tiene una aplicacion oportuna, fuera de la teoría de la llama, para demostrar, que los gases que forman mezclas explosivas sólo pueden detonar cuando se hallan en una relacion fija. K. Heumann no dice nada acerca de esta aplicacion que sin duda le ha pasado desapercibida, pero á nosotros se nos ha ocurrido pudiera tenerla, y hemos visto, en efecto, confirmada por la experiencia nuestra opinion. Para demostrar el principio que acaba de enunciarse, se abre la llave del gas, se inflama éste en el orificio *c*, y cerrada en seguida aquélla, se ve que la llama va disminuyendo de magnitud, al mismo tiempo que el aire penetra por el tubo *b*. Al cabo de poco rato, cuando el aire y el gas contenidos en el cilindro se encuentran en la proporcion debida para formar la mezcla detonante, desciende la llama por el orificio *c* y al penetrar en el cilindro produce una pequeña explosion.

Otro experimento muy ingenioso, y que confirma igualmente la teoría que estamos exponiendo, es el de la combustion del oxígeno en una atmósfera de vapor de azufre. La disposicion más conveniente para ejecutarlo, es la ideada por C. von Than

¹ *Berichte d. deutsch-chem. Gesellschaft.*—XII. pág 1412.

y que representa la figura 12. En un matraz de vidrio *a* bitubulado se colocan de 40 á 50 gramos de flor de azufre previamente desecada; por medio de un gran mechero de gas se calienta aquella sustancia hasta reducirla en gran parte á vapores rojos, y cuando esto se haya conseguido, se introduce por la tubulura respectiva el tubo *b*, puesto de antemano en comunicacion con un gasómetro lleno de oxígeno. Para inflamar el chorro de este gas, se coloca en el extremo *c* del tubo citado, un pequeño trozo de carbon vegetal sujeto al mismo por medio de un alambre de

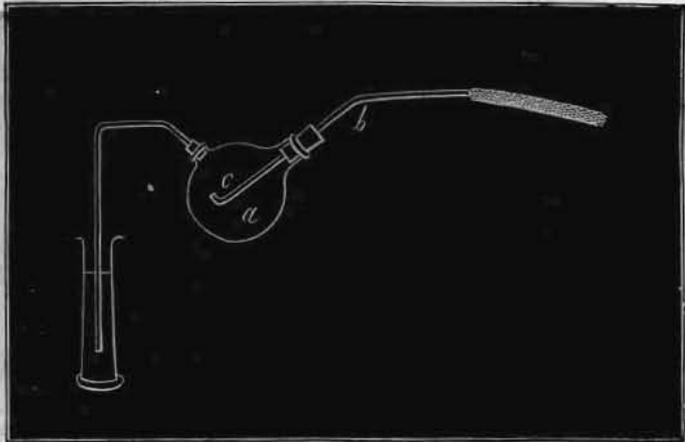


Fig. 12.

platino, y ántes de introducirlo en el matraz *a* se enciende el carbon, dando salida al propio tiempo á la corriente de oxígeno. Esta operacion debe practicarse con rapidez, y para facilitarla conviene enlazar el tubo indicado con el gasómetro por medio de otro largo de goma elástica representado á la derecha de la figura. Cuando se opera con las precauciones citadas se obtiene en el interior del matraz una llama brillante de oxígeno, que ofrece bien pronto la coloracion que le comunica el vidrio. El producto de la combustion es, en este caso, anhídrido sulfuroso lo mismo que cuando el azufre arde en el aire ó en el oxígeno, y esto puede demostrarse haciendo pasar los gases á través del liquido contenido en la probeta representada á la izquierda de la figura, liquido fuertemente coloreado de azul por el yoduro de almidon. La rápida descoloracion que éste sufre demuestra inmediatamente la presencia del gas sulfuroso.

La combustion inversa del oxígeno tambien puede conseguirse empleando en vez del gas sustancias sólidas ó líquidas que sean capaces de desprenderle á una temperatura determinada. Para

ejecutar el experimento en tales condiciones se emplea el aparato representado en la figura 13. En la cucharilla metálica, colocada en el interior del cilindro, se introduce clorato potásico ó una mezcla de clorato y de nitrato ó ácido nítrico humeante, y calentadas estas sustancias á temperatura conveniente se las sumerge en la atmósfera de gas del alumbrado que llena el tubo. Al atravesar la llama de este último, que arde en el orificio *a*, se inflaman los gases que aquéllas desprenden y continúan ardiendo en el interior del cilindro con gran brillo.

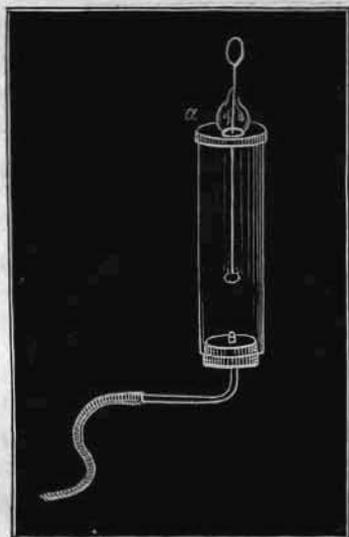


Fig 13

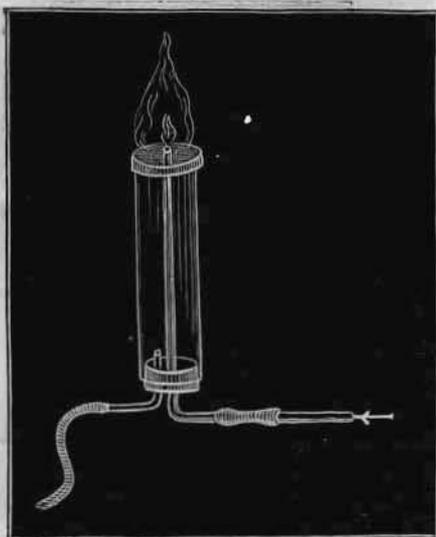


Fig 14

Las llamas inversas pueden obtenerse también en el interior de las ordinarias, y este experimento es muy instructivo, porque demuestra á la vez la inversión de las llamas y la existencia de gases que no arden en el interior de las mismas. El aparato que se emplea para este objeto está representado en la figura 14, y consta de un ancho tubo de vidrio cerrado por su parte superior con una tela metálica provista de un agujero central, y por la inferior con un tapon de corcho bihoradado. Por el agujero lateral de este último pasa un pequeño tubo de vidrio que conduce el gas de un mechero, y por el central otro de 0^m,015 de diámetro por 0^m,40 de longitud que atravesando todo el cilindro sale por el orificio practicado en la tela metálica. Este último tubo se pone en comunicacion por su parte inferior con el fuelle de un soplete de gas. Para practicar el experimento á que nos referimos, se abre primero la llave del mechero y cuando todo el aire

haya sido desalojado del cilindro se inflama la corriente gaseosa, que producirá una gran llama provista de un núcleo oscuro sobre la tela metálica. Si ahora se inyecta en el interior de esta llama una corriente moderada de aire desaparecerá la parte oscura, y la corriente se inflamará al extremo del tubo de inyección para dar una llama inversa en el seno de los gases que sin arder constituyen la parte céntrica de la ordinaria. Para que estas dos llamas aparezcan bien distintas y cada una con su sección propia, es necesario graduar la corriente de aire por medio de una pinza de tornillo colocada en el tubo de goma, que hace comunicar el de inyección con el fuelle. Si se quiere hacer visible á larga distancia la llama inversa, obtenida en estas condiciones, debe colocarse en el trayecto de la corriente de aire una sal pulverulenta que sea capaz de colorearla.

En las llamas debe estudiarse también su dirección, forma, magnitud, temperatura y poder luminoso. La dirección, que es siempre vertical en una atmósfera tranquila, depende del peso específico poco considerable de los gases calentados; la forma varía con el diámetro y velocidad de la corriente gaseosa, y es debida muy particularmente á la difusión de los gases que constituyen la atmósfera exterior en la corriente gaseosa que arde. Por causa de esta difusión va disminuyendo desde la base hasta la punta el diámetro de la columna de gases que sin arder ocupan la parte interna de la llama, y á ella se debe la forma cónica que ésta presenta. Su magnitud depende de la cantidad de gases que arden y de otras muchas circunstancias como la temperatura, velocidad de difusión, presión, etc.

La temperatura de las llamas, que es muy variable, y que depende del calor de combustión de los gases que se combinan, del específico de los productos que resultan y de algunas otras circunstancias, debe ser siempre superior á la que necesitan los gases para inflamarse, y si la diferencia entre ambas es escasa, la existencia de la llama será muy efímera puesto que podrá apagarse al más ligero contacto de una corriente de aire frío. Esto puede demostrarse fácilmente mezclando gases indiferentes como el anhídrido carbónico ó el nitrógeno con el gas que arde, ó con la atmósfera en el seno de la cual se verifica la combustión; á medida que aumenta la cantidad de aquellos gases disminuye la temperatura de la llama, y puede llegar á ser inferior á la inflamación del gas respectivo, en cuyo caso éste se apaga, y no puede continuar ardiendo sino al contacto de una llama exterior. Así sucede con el gas amoníaco, que arde perfectamente en el oxí-

geno puro pero solo al contacto de otra llama en el aire. Del mismo modo si se mezclan el hidrógeno ó el gas del alumbrado, previamente encendidos al extremo de un tubo ó de un mechero, con la mayor cantidad de anhídrido carbónico que permita la existencia de su llama, la temperatura puede descender hasta el punto de que en ella apenas se encienda un trozo de papel, y de un alambre de cobre ó de latón introducido en la misma la apague en un extenso círculo, es decir, haga en ella una especie de agujero ¹.

No todas las llamas radian la misma clase de luz, pero se designan generalmente como luminosas aquellas que emiten luz blanca. El poder luminoso de las llamas depende, según Davy, de la existencia de partículas sólidas finamente divididas, y colocadas al estado de suspensión en el interior de las mismas. Cuanto más abundan estas partículas tanto más brillo presentará la llama, y si, por el contrario, los productos que de la combustión resultan son gaseosos ó volátiles, la llama apenas será luminosa. Muchos hechos se citan en apoyo de la hipótesis de Davy, pero no todos los que se refieren á la teoría que estudiamos le son favorables. Las observaciones de Frankland relativas al aumento considerable de brillo que adquieren las llamas del hidrógeno y del óxido de carbono, cuando arden en una atmósfera de oxígeno comprimido, y al poder luminoso que presentan las del fósforo y arsénico en el mismo oxígeno á pesar de no producirse en su combustión sustancias sólidas, constituyen argumentos poderosos en contra de la hipótesis de Davy. Frankland creyó que sobre ellos podía establecerse una teoría general, atribuyendo á la densidad de los vapores formados la causa única del poder luminoso, y consecuente con tal supuesto combatió la existencia de partículas sólidas de carbono en el interior de las llamas luminosas de los hidrocarburos. Sin embargo, la existencia de estas partículas se halla fuera de duda y puede demostrarse experimentalmente. Una de las pruebas más convincentes se refiere á la acción que ejerce el cloro sobre tales llamas; este gas determina en ellas la separación de carbono, y aumenta al mismo tiempo su poder luminoso. Una varilla de vidrio que se introduzca en dichas llamas se recubre en su superficie inferior de una capa á veces bastante espesa de carbono finamente dividido; y este depósito no puede atribuirse á la con-

¹ Sobre este particular y sobre las cuestiones que tratamos más adelante puede consultarse el artículo que bajo el epígrafe de *Las llamas*, y suscrito por Heumann aparece en el *Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling*, actualmente en publicación.

densacion de un vapor como queria Frankland, pues si tal sucediese tambien se produciría en la cara superior de la indicada varilla. Si se dirige una llama luminosa contra una superficie metálica enrojecida, las partículas de carbono separadas chocan entre sí, y se reunen formando otras mayores que llenan la capa externa de la llama de numerosos puntos incandescentes. La sombra que proyectan á la luz del sol, las llamas luminosas de los hidrocarburos, es completamente análoga á la que produce la del magnesio, en la que existen, como es sabido, sustancias sólidas. Otra prueba de la existencia de tales sustancias en el interior de las llamas se nos presenta en los mecheros de Bunsen; cuando árde en ellos el gas teniendo completamente abierta la entrada del aire la llama no es luminosa, pero si se impide el acceso de este fluido la combustion es incompleta y las partículas de carbono interpuestas en la llama le comunican un gran brillo. Diversas causas determinan la falta de poder luminoso de una llama, y las principales son, segun Heumann: la absorcion del calórico ó enfriamiento, la dilucion en gases inertes y una completa oxidacion. El influjo que la presion ejerce en tales casos ha sido estudiado por Frankland, Cailletet y Wartha, pero es difícil determinar la parte que corresponde al cambio de densidad, porque el de presion modifica tambien la temperatura de la llama.

De todo lo expuesto resulta, que el poder luminoso de las llamas no depende de una sola causa, sino que, por el contrario, son muchas las que le determinan, y es necesario conocer á fondo la parte que á cada cual corresponde para establecer una teoría que se halle de completo acuerdo con los hechos. Por esta misma razon, ni la de Davy ni la de Frankland satisfacen en modo alguno, pues refieren á una sola causa un fenómeno en que intervienen varias. Partiendo de los hechos conocidos y apoyándose en la teoría mecánica del calor, propuso Nippoldt otra nueva acerca del poder luminoso de las llamas, segun la cual, la vibracion de las moléculas debe ser tanto más rápida cuanto mayor sea la fuerza viva, ó para una misma fuerza viva cuanto menor sea el espacio entre aquéllas comprendido. Este último caso explica la influencia de la presion en el brillo de las llamas. Comienzan éstas á ser luminosas con la luz roja, cuando el número de vibraciones se eleva hasta el correspondiente á los rayos rojos del espectro. Para un número mayor emiten luz amarilla y si el número sigue aumentando terminan por emitirla blanca.



BARCELONA:
IMPRESA DE LUIS TASSO
Arco del Teatro, núms. 21 y 23.
1881.

