

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)

DATOS

SOBRE LA

SOLUBILIDAD DE LOS METALES EN AGUA Y EN LÍQUIDOS SALINOS

TESIS

PARA ÓPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA Y FARMACIA

POR

VICENTE M. ISNARDI

Farmacéutico

Jefe de Laboratorio en la Universidad de La Plata.
Profesor de Química en la Escuela Normal y Colegio Nacional
de Mercedes (Buenos Aires).



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)

DATOS

SOBRE LA

SOLUBILIDAD DE LOS METALES EN AGUA Y EN LÍQUIDOS SALINOS

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA Y FARMACIA

POR

VICENTE M. ISNARDI

Farmacéutico

Jefe de Laboratorio en la Universidad de La Plata.
Profesor de Química en la Escuela Normal y Colegio Nacional
de Mercedes (Buenos Aires).



BUENOS AIRES
Imprenta «ALSINA», Victoria, 1287
1912

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

CONSEJO ACADÉMICO

Presidente: doctor Samuel A. Lafone Quevedo, M. A. (Cantab.).

Consejero titular: ingeniero Nicolás Besio Moreno.

— doctor Pedro T. Vignau.

— doctor Enrique Herrero Ducloux.

— doctor Roberto Lehmann - Nitsche.

— doctor Santiago Roth.

— doctor Guillermo F. Schaefer.

Consejero suplente: señor Carlos Bruch.

— doctor Enrique J. Poussart.

Secretario: doctor Salvador Debenedetti.

ACADÉMICOS HONORARIOS

Y CORRESPONDIENTES NACIONALES

ESCUELAS DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor Angel Gallardo (Buenos Aires), 1907.

Doctor Carlos Spegazzini (La Plata), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Doctor Juan B. Ambrosetti (Buenos Aires), 1907.

Doctor Francisco Latzina (Buenos Aires), 1907.

Señor Miguel Lillo (Tucumán), 1907.

Ingeniero Francisco Seguí (Buenos Aires), 1907.

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

ACADÉMICO HONORARIO

Doctor Juan J. J. Kyle (Buenos Aires), 1907.

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

ESCUELAS DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS

S. A. S. Albert I de Mónaco, 1910.
Doctor Eugen Bülow Warming (Dinamarca), 1907.
Doctor Ernest Haeckel (Alemania), 1907.
Profesor William H. Holmes (Estados Unidos), 1907.
Doctor Otto Nordenskjöld (Suecia), 1907.
Doctor Santiago Ramón y Cajal (España), 1907.
Doctor Johannes Ranke (Alemania), 1910.
Profesor Eduard Suess (Austria-Hungría), 1907.
Profesor Frédéric Ward Putnam (Estados Unidos), 1909.
Doctor William J. Holland (Estados Unidos), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Doctor Henry Fairfield Osborn (Estados Unidos), 1907.
Doctor Hermann von Ihering (Brasil), 1907.
Doctor Yoshikiyo Koganei (Japón), 1907.
Doctor Richard Lydekker (Inglaterra), 1907.
Doctor Rudolf Martin (Suiza), 1910.
Doctor Stanilas Meunier (Francia), 1910.
Doctor Giuseppe Sergi (Italia), 1907.
Doctor Gustav Steinmann (Alemania), 1907.
Doctor Paul Vidal de la Blache (Francia), 1907.
Profesor J. Wardlaw Redway (Estados Unidos), 1907.

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

ACADÉMICO HONORARIO

Profesor Wilhem Ostwald (Alemania), 1907.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Profesor Armand Gautier (Francia), 1907.
Profesor José Rodríguez Carracido (España), 1908.
Profesor Harvey W. Wiley (Estados Unidos), 1907.

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PERSONAL DIRECTIVO Y CIENTIFICO

DOCTOR SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO, M. A. (Cantab.)

Director

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

Vicedirector

DOCTOR SALVADOR DEBENEDETTI

Secretario, bibliotecario y director de publicaciones

SEÑOR MAXIMINO DE BARRIO

Prosecretario

ESCUELAS DE CIENCIAS NATURALES

DOCTOR SANTIAGO ROTH
Jefe de sección y profesor de
Paleontología

DOCTOR GUALTERIO SCHILLER
Jefe de sección y profesor de
Mineralogía

SR. AUGUSTO SCALA
Jefe de sección y profesor
de Botánica

DOCTOR EMILIO P. MEINECKE
Profesor suplente de Botánica

SR. CÁRLOS BRUCH
Jefe de sección y profesor de
Zoología

DOCTOR MIGUEL FERNÁNDEZ
Profesor titular de Anatomía
comparada

SR. HORACIO ARDITI
Profesor suplente de Zoología

DOCTOR SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO
Profesor de Lingüística

DOCTOR ROBERTO LEHMANN-NITSCHÉ
Jefe de sección y profesor de
Antropología

DOCTOR SALVADOR DEBENEDETTI
Profesor adjunto de Arqueología

DOCTOR PABLO MERIAN
Profesor de Geografía Física

SR. VALENTIN BERRONDO
Profesor de Geografía política
y económica

INGENIERO N. BESIO MORENO
Profesor de Cartografía

DOCTOR LUIS MARIA TORRES
Jefe de sección y profesor de
Etnografía

INGENIERO MOISÉS KANTOR
Profesor de Geología

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX
Director y profesor de Química
Analítica

DOCTOR FEDERICO LANDOLPH
Profesor de Química Orgánica

DOCTOR ENRIQUE J. POUSSART
Profesor de Química General

SR. LEOPOLDO HERRERO DUCLOUX
Profesor de Farmacología

SR. EDELMIRO CALVO
Profesor adjunto de Química
Orgánica Farmacéutica

INGENIERO ALEJANDRO BOTTO
Profesor adjunto de Química
Analítica Cualitativa General

DOCTOR ALEJANDRO M. OYUELA
Profesor de Terapéutica

DOCTOR ALEJANDRO COGLIATI
Profesor adjunto de Farmacia
Práctica

DOCTOR JUAN C. DELFINO
Profesor de Higiene

DOCTOR MANUEL V. CARBONELL
Profesor suplente de Higiene

DOCTOR GUILLERMO F. SCHAEFER
Profesor de Química Analítica
Especial

DOCTOR PEDRO T. VIGNAU
Profesor de Química Analítica

SR. JUAN E. MACHADO
Profesor suplente de Farmacia
Práctica

DOCTOR P. ABEL SANCHEZ DIAZ
Profesor suplente de Química
General

DOCTOR ATILIO BADO
Profesor suplente de Química
Analítica Especial

DOCTOR SEGUNDO J. TIEGHI
Profesor suplente de Química
Orgánica

DOCTOR MART. LEGUIZAMON PONDAL
Profesor suplente de Química
General

ESCUELA ANEXA DE DIBUJO

SR. E. COUTARET
Profesor de Dibujo geométrico
y de perspectiva

SR. E. BOUCHONVILLE
Profesor de Dibujo cartográfico
y de relieve

SR. JOSÉ FONROUGE
Profesor de Dibujo natural

SR. ANTONIO ALICE
Profesor de Dibujo de arte y pintura

SR. R. BERGHMANS
Profesor de Caligrafía

DOCTOR ROBERTO LEHMANN-NITSCHÉ
Profesor de Anatomía artística

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

MATERIAS DE CORRELACIÓN

PROFESORES TITULARES

DOCTOR JACOBO LAUB
Física Experimental
INGENIERO TEOBALDO RICALDONI
Complementos de Física
INGENIERO VIRGILIO RAFFINETTI
Complementos de Matemáticas

INGENIERO JOSÉ A. MEDINA
Cálculo
DOCTOR FEDERICO SÍVORI
Microbiología
SR. E. COUTARET
Dibujo Lineal

PADRINO DE TESIS

Dr ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

Á LA MEMORIA DE MI MADRE

Á MI PADRE

Á LOS MÍOS

SEÑORES ACADÉMICOS :

SEÑORES PROFESORES :

Presento á vuestra benévola consideración esta última prueba reglamentaria, que representa para mí la iniciación en las tareas del laboratorio de investigación científica desinteresada, practicando los métodos que en vuestras lecciones aprendiera y siguiendo los rumbos que con vuestro ejemplo me habeis señalado.

El título á que aspiro, realizando hoy mis deseos como alumno, aparece ahora á mis ojos de modo muy distinto de como lo veía al comenzar mis estudios universitarios: valiosa recompensa de mi dedicación y de mi esfuerzo, es también compromiso de honor que á mucho me obliga para con la Universidad Nacional de La Plata, fuente de ciencia, digna de admiración y de cariño. Al abandonar sus aulas y sus laboratorios, llenos de recuerdos para mí, cumplo el deber de expresar mi respeto por vosotros, que me habeis dirigido y alentado en las distintas etapas de mi carrera; y, antes de entrar en materia, séame permitido expresar mi agradecimiento al doctor Enrique Herrero Ducloux, que ha tenido la deferencia no sólo de acompañarme hoy, sino también de dirigirme por todo el campo de investigación explorado; aconsejándome con su preparación y experiencia, en la elección y práctica de los métodos para llevar á buen término mi trabajo.

A los demás profesores, y á mis compañeros de estudio, les agradezco sus palabras de aliento.

ÍNDICE

	<u>Págs.</u>
I. SOLUCIONES DILUIDAS.....	25
1. Concepto moderno de solución en general.....	25
2. Concepto moderno de solución diluida.....	32
3. Soluciones de sólidos en líquidos.....	36
4. Soluciones de metales en agua.....	42
II. MÉTODOS DE TRABAJO.....	65
1. Metales elegidos y su preparación previa.....	69
2. Ataques en serie.....	71
3. Procedimientos de medida.....	78
III. RESULTADOS.....	90
1. Con H_2O	92
2. Con $NaCl$	97
3. Con Na_2CO_3	109
4. Con Na_2SO_4	114
5. $NaCl + Na_2CO_3$	118
6. $NaCl + Na_2SO_4$	118
7. $NaCl + Na_2CO_3 + Na_2SO_4$	118
IV. CONCLUSIONES.....	128
1. Revisión de resultados.....	128
2. Hipótesis explicativas.....	135
3. Aplicaciones.....	137

INTRODUCCIÓN

El origen de este estudio fué un tema que con el nombre de «Las propiedades disolventes del agua para los metales», se incluyó en el programa de trabajo del XI° Congreso de Higiene Alimenticia de Bruselas de 1910.

Y al elegirlo como tema de mi tesis, tuve en cuenta su importancia, desde el doble punto de vista de la higiene y de la alimentación, y además por sus afinidades, con una rama nueva de las ciencias físicas, la físico-química; hoy en plena florecencia.

El trabajo comprende cuatro capítulos, en el siguiente orden:

I.—Soluciones diluidas.

II.—Métodos de trabajo.

III.—Resultados.

IV.—Conclusiones.

I. En él reviso, todos los datos conseguidos que directa ó indirectamente tienen relación con el tema y también hago una exposición de los conceptos modernos de solubilidad y soluciones diluidas, dividiéndolo para su desarrollo en la siguiente forma:

a) Concepto moderno de solución.

Concepto moderno de solución diluida.

b) Soluciones de sólidos en líquidos.

c) Soluciones de metales en agua.

El segundo capítulo se refiere á los procedimientos empleados, haciendo notar las dificultades vencidas y las condiciones en que tuve que colocarme para obtener datos comparables.

Se divide en:

- a) Metales elegidos, motivos, pureza y preparación previa.
- b) Ataques realizados.
- c) Procedimientos de medida.

El siguiente, y que corresponde á resultados, está dividido por líquidos solventes, tratando á cada una por separado; y las condiciones de temperatura elegidas.

Y, por último, las conclusiones se exponen así:

- a) Revisión de resultados.
- b) Hipótesis sobre el estado de los metales en solución.
- c) Aplicaciones.

(1) En este orden voy desarrollando todos los datos, desde los bibliográficos hasta los de mi experimentación; habiendo adoptado esta disposición, porque su desarrollo, de lo general hacia lo particular, me facilita el trabajo y la mejor comprensión de los resultados.

(1) *XI Congrès International d'Hygiène Alimentaire, et de l'alimentation rationnelle de l'homme*. 58, Bruxelles, 1910,

DATOS SOBRE
LA
SOLUBILIDAD DE LOS METALES EN AGUA Y EN LÍQUIDOS SALINOS

SOLUCIONES DILUIDAS

CONCEPTO MODERNO DE SOLUCIÓN

El concepto de solución ha sufrido muchos cambios, pasando naturalmente, por todas las alternativas de la ciencia que tales fenómenos estudia, desde el empirismo puro de la química primitiva, hasta la demostración racional de la química moderna, que busca con la concurrencia de las ciencias exactas el fundamento de sus conceptos.

En este orden, y haciendo un poco de historia, diré que la alquimia no da, como es presumible, ninguna definición seria de solución, porque las preocupaciones de los hombres que practicaban las ciencias herméticas no se orientaban hacia la ciencia pura, sino más bien á la satisfacción de sus ambiciones ó á la realización de sueños, como el de prolongar indefinidamente su vida.

En el período de la química experimental, se consideró á las soluciones como fenómenos puramente mecánicos, admitiendo en ellas una constitución comparable á la de los engranages; el disolvente poseía dientes y espacios vacíos, donde fueran á alojarse las partes salientes del otro engranaje (cuerpo disuelto), que en conjunto formaban una solución.

Más tarde, muchos químicos se opusieron á esta inter-

pretación tan curiosa como imaginaria, esperando que el adelanto de su ciencia ó la concurrencia de otras, establecieran con más veracidad cual era su naturaleza; hasta que enunciada la teoría de la discontinuidad de la materia, Newton admitió en el agua (1) la existencia de poros donde pudiesen alojarse las partículas sólidas de las sales que se disuelven, explicando al mismo tiempo, porque el agua no aumenta de volumen cuando actúa como disolvente, pues que los cuerpos sólidos se sitúan en los huecos distribuidos en el líquido.

Sin embargo, como un volumen dado de agua puede disolver, aun estando saturada de una sal, cantidades variables de otras, como si fuera pura, fué necesario admitir diversas clases de poros y diversas formas de cristales que pudiesen completarse para quedar equilibrados.

Cuando la teoría de la afinidad quiso explicar los fenómenos químicos, se aplicó á las soluciones diciendo que las sales desaparecen en el agua porque atraen las moléculas de los cuerpos líquidos; pero como enseguida se presentó una anomalía, á la cual no era aplicable la misma definición,—pues la disolución de una sal en agua es distinta de la disolución de un metal en un ácido; Lavoisier, estableció diferencias, llamando á las primeras, *soluciones*, y á las segundas, *disoluciones*; caracterizando á cada una de esta manera: si no se produce cambio en el cuerpo soluble, el fenómeno se llama solución, y si, como en el caso del cinc atacado por ácido clorhídrico, se forma una sal y se desprende un gas, se trata de una disolución.

A partir de aquí, muchas son las explicaciones que se han dado, pero como ninguna, ha sido bien admitida me

(1) JAGNAUX R. *Histoire de la Chimie*, II. 49, 1891, París.

aparto de ellas para juzgar desde otro punto de vista el asunto.

Como en el fenómeno considerado, intervienen cuerpos que se admiten deben ser puros, comencemos por definir lo que debe entenderse por substancia pura.

Cuando cambiando la presión ó la temperatura de una faz pura, la nueva faz que se produzca sea á la vez pura, la substancia originaria, aun sujeta á las variaciones continuas de los agentes físicos que entran en acción, puede considerarse como tal si esos factores no se alteran mucho, tanto que sea imposible la formación de la segunda faz pura (1).

Naturalmente, no podemos aceptar, para la práctica, esta definición, pero debemos considerarla, haciendo esfuerzos porque sea aplicable, perfeccionando nuestros materiales de experimentación. Si colocamos dos de esas substancias puras en contacto recíproco, pueden ocurrir dos fenómenos ó las substancias desaparecen como tales y forman un compuesto único, ó de lo contrario, permanecen separadas cada una por su parte.

En el primer caso hay una solución, en el segundo, como es natural, los cuerpos son insolubles.

Averiguar ahora; qué es una solución, es un problema tan arduo que si colocan á Ostwald, Van't Hoff y Nernst, en condiciones de iniciar una ciencia tan seria como la físico-química, no deja al principiante sino la seguridad más absoluta de que es tema de intensa y profunda elaboración mental, difícil de llevar á demostración y más aun de hacerlo única para todas las circunstancias.

(1) OSTWALD G. I. *Fondamenti della Chimica Inorganica*, 11, 1903.

Por de pronto, admitiré, con uno de estos autores (1), que *soluciones son substancias que parecen homogéneas, pero que no son únicas ó puras*, admitiendo como homogéneo todo sistema material, que posea las mismas propiedades en cualquier parte de su conjunto.

Ahora bien, dentro del lenguaje riguroso empleado para definir substancias homogéneas ya enunciado, hay que distinguir dos clases de homogeneidad, porque según comprueba la experiencia dos porciones del mismo medio, colocadas en distintas condiciones pueden comportarse ópticamente de modo desigual.

Una substancia es homogénea é isótropa, si las propiedades de un elemento $d v$, elegido en cualquiera de sus partes, quedan rigurosamente iguales; independientes de la posesión y de la orientación, en todo su conjunto, siempre que ese elemento menor sea supuesto en el interior del volumen.

Pero, si las propiedades de ese elemento de materia, varían cuando la orientación cambia, la substancia que constituye el cuerpo es homogénea pero anisótropa.

Sea la substancia insótropa ó no, con tal que el líquido sea homogéneo, se tiene una solución siempre que esté formado, (2) por diversas substancias de las cuales una se encuentra en exceso con relación á la otra.

La importancia excepcional, de las reacciones que se producen en solución acuosa, tanto en la naturaleza como en el laboratorio, justifica el examen profundo que ac-

(1) NERNST, W. *Traité de Chimie Minérale*, II, 27, 1912, París.

(2) PERRIN J. *Les principes de chimie physique*, 206-207, 1903, París.

tualmente de este fenómeno se hace, y de las diversas teorías con que se explica.

La autoridad conquistada por Nernst lleva hasta admitir á las soluciones, como mezclas físicas, comprendiendo con ello, *un conjunto homogéneo química y físicamente idéntico* (1), que se produce por la penetración molecular recíproca de las sustancias de que están formadas, y por consiguiente su separación, implica un trabajo considerable, que es necesario realizar, para romper esa intimidad empleando por lo general la vaporización como medio.

Es necesario no confundir las mezclas físicas de Nernst, con las mezclas mecánicas de polvos, emulsiones, donde los constituyentes particulares, pueden ser fácilmente separados por tamizaje ó decantación, etc., lo que no es posible realizar con las soluciones, pues se necesita una gran energía para romper esas ligaduras.

Sin embargo, como las combinaciones químicas también se producen por la penetración molecular de las sustancias en acción, y podrían confundirse con las anteriores, hasta hacer dudoso, si un conjunto es ó no una solución, hay que hacer notar que, dentro del espíritu de la hipótesis molecular, las mezclas físicas, se distinguen, de las sustancias químicamente unitarias, en que están formadas por moléculas de especies diferentes, mientras que en una combinación las moléculas son todas de la misma naturaleza.

(1) NERNST, W. *Traité de Chimie Minerale*, I, 111, 1911, París.

Muchos son los trabajos que se han hecho, para demostrar la relación que existe entre el cuerpo soluble y el solvente, y los resultados obtenidos son asombrosos, cuando se examinan las curiosas variaciones de solubilidad, de los diferentes cuerpos, siempre que para cada uno de ellos, se varíe alternativamente las condiciones del medio en que se encuentra.

Las curvas de solubilidad tan demostrativas como útiles representan actualmente, material de mucho estudio para los diferentes estados en que pueda encontrarse á la materia.

La cantidad de substancia que pueda disolver un volumen fijo de líquido, está dada por la relación que hay entre la cantidad de solvente y la del cuerpo disuelto; y, se designa con el nombre de coeficiente de solubilidad. Este coeficiente viene á representar el equilibrio entre dos partes distintas del mismo sistema, como el punto de fusión expresa el equilibrio entre las dos faces, sólida y líquida del mismo cuerpo.

El valor numérico del poder disolvente, entre diversos líquidos, ó de un líquido para un sólido, es generalmente limitado, y muy raras veces se encuentran substancias solubles en todas proporciones, exceptuando sólo los gases, que gozan de un poder ilimitado de mixibilidad.

Estas relaciones son más complejas para sólidos y líquidos entre sí, y las propiedades del complejo que resulta, son distintas de las de los cuerpos unitarios, cuando las substancias son varias y pueden por cristalización formar cristales mixtos.

Es una particularidad propia de las soluciones la variación de las constantes físicas de cada cuerpo ó constituyente del conjunto formado; así: el volumen de una mezcla líquida, generalmente, no es igual á la suma de

los parciales de cada substancia, y aunque la variación es pequeña, para algunos casos como el del agua y alcohol, es tan marcada que ha dado origen, á diferentes interpretaciones de su naturaleza, siendo para unos solución, y, para otros combinación, el fenómeno que se produce en la mezcla de esos dos cuerpos.

Si bien, la contracción de volumen se nota fácilmente, la dilatación cuando se produce lo es poca, con dificultad y por lo general, esa constante física ó no se presenta ó es poco notable.

La capacidad calorífica, el índice de refracción, el color, etc., también varían en las soluciones, y es muy conocido el fenómeno, que sufren algunas sales anhidras al convertirse en hidratadas.

Estas propiedades, que si bien parecen simples son complejas, han sido estudiadas por Ostwald, en su extenso capítulo, al tratar de soluciones, diciendo que las propiedades de ellas son aditivas (1).

Designemos por V el volumen de la solución V_1 , V_2 los volúmenes de las substancias componentes de la solución tendremos:

$$V = V_1 + V_2 + \dots$$

El peso de los diversos componentes es: m_1 , m_2 , etc.

El volumen de la unidad de masa: v .

Los respectivos volúmenes de las otras substancias v_1 , v_2 , etc.

La ecuación precedente se convertirá:

$$v(m_1 + m_2) \dots = v_1 m_1 + v_2 m_2 + \dots$$

ó bien:

$$v = v_1 \frac{m_1}{m_1 m_2} \dots + \frac{m_2}{m_1 m_2} \dots$$

(1) NERNST W. *Traité de Chimie Minerale*, I, 116, 1911, París.

Lo que quiere decir que el volumen específico de la solución, se calcula con los volúmenes específicos de los componentes; como si cada uno se encontrara con su volumen al estado libre; demostrando así la propiedad aditiva de las soluciones para una de sus constantes.

Otro tanto puede hacerse con las demás, capacidad calorífica, constantes de refracción, etc., pero por ahora, aun extremando precauciones de cálculo, no se pueden tener datos absolutos, pues los que no coinciden con los de la experiencia, seguramente exacta por las múltiples comprobaciones hechas, inducen á admitir sólo una propiedad aditiva realmente invariable, la masa, sostenida por el principio de la indestructibilidad de la materia.

No hay duda de que la ley aditiva puede algún día explicar con certeza, estas variaciones, pero por ahora, deberá usarse con cierta precaución, porque en las combinaciones, también se observan esas variaciones de las constantes físicas, que sin embargo aun con la misma demostración, son siempre inconfundibles.

Entonces cabe preguntar: ¿No serán las soluciones producto de fenómenos de combinación?

La respuesta, no está dada; el criterio de cada cual, puede elaborarla. Por mi parte, me inclino á creerlas mezclas físicas regidas por las leyes, en su mayor parte enunciadas por el profesor Nernst.

CONCEPTO MODERNO DE SOLUCIÓN DILUIDA

Las soluciones diluidas, son aquellas en que el solvente está en un exceso considerable, con relación al cuerpo disuelto.

Pero fijar una cantidad límite, para establecer la condición de diluida en una solución, se comprende que no es posible, desde que cada substancia estará más próxima a dar soluciones diluidas cuanto menor sea su coeficiente de solubilidad; así, con uno por mil de cloruro mercúrico, podría obtenerse una solución más diluida, que empleando la misma cantidad de cloruro de sodio.

El estudio de las soluciones diluidas, que fué la base para la concepción de la disociación electrolítica, es de un interés práctico muy grande, pues la mayor parte de los fenómenos, que ocupan al químico se producen en soluciones de esta especie, y además su importancia se siente en la química pura, donde el capítulo de la hipótesis molecular ha podido ser ampliamente desarrollado por el estudio de ellas.

Como según lo ha establecido Van't Hoff (1) y ha sido comprobado por todos los físico-químicos actuales, que las soluciones diluidas, debido á su estado particular, en la disposición de sus moléculas, se rigen en un todo por las leyes propias de los gases, y como justamente esas leyes pueden ser aplicadas en todo su rigor, cabe preguntar, si esta clase especial de soluciones, no parece comprobar la teoría de la unidad de la materia é induciéndonos á un exclusivismo exagerado, aceptar fuera de discusión del grandioso principio de Lavoisier.

No es del carácter de mi tesis desarrollar las demostraciones matemáticas que rigen estos fenómenos, solamente diré que de su estudio, encuadrado dentro de los principios de la Termodinámica, y de los datos que por experimentación se han obtenido por medio de la presión osmótica se comprueba que, ya que la ley de las presio-

(1) VAN'T HOFF. *Lecons de chimie physique*, 23, II, 1899, París.

nes de Henry, de los volúmenes y las presiones de Boyle y Mariote, de las temperaturas de Gay Lussac, nos inducen considerarlas como gases, haciendo extensivas sus propiedades y aplicando la ley de Avogadro, diré con Van't Hoff (1).

«Las soluciones isoosmóticas, contienen en el mismo volumen y la misma temperatura, el mismo número de moléculas disueltas; y, este número es igual al que tendría un gas ideal, si llenara dicho volumen á la misma presión y temperatura».

Como de lo dicho resulta:

$$pv = c$$

ó bien:

$$P V = R T$$

es decir, la ley general de los gases, pudiendo determinar la presión osmótica partiendo de esa ley.

De las observaciones de Pfeffer, se ha encontrado que la presión osmótica de una solución de azúcar al 1 o/o es igual á 0.649 atmósferas y que la presión de diversas soluciones de azúcar de concentraciones diferentes está dado por:

$$P = n \, 0,649 (1 + 0,00367 t).$$

siendo n el valor de la concentración (2).

Ahora bien, el volumen de 100 gramos de solución de azúcar al 1 o/o es 99,7 cc., admitiendo que sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ tendremos como peso molecular 342. Luego una molécula gramo ocupa:

$$342 \times 99,7 = 34,1 \text{ litros}$$

Siendo, en la ecuación $PV = RT - P$ la presión osmó.

(1) NERNST W. I, 173, 1911. París.

(2) GARELLI F. *Stechiometria delle soluzioni*, citado por I. GUARESCHI en *Enciclopedia di Chimica* I, 165, Torino, 1906.

tica, V el volumen de un gran mol, R una constante igual á 0,0821 y T la temperatura absoluta — tengo:

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{0,0821 \times 273}{34,1}$$

Como se vé, aplicando la ecuación de los gases á la solución de azúcar, y considerando á este cuerpo como gaseificado en la solución, de modo que una molécula gramo, ocupe un volumen de 34,1 litros se calculan datos que concuerdan con los obtenidos experimentalmente.

Que estos resultados tienen un valor general, ha sido constatado por las múltiples medidas de presión osmótica, pero esta demostración teórica y matemática, de los datos experimentales dados por Van't Hoff en 1886, no son tan exactamente iguales como sería de desear, pues justamente se encuentran diferencias apreciables entre los datos de la experimentación y los del cálculo.

Si la ley de Avogadro, Van't Hoff se considera como verdadera, debemos admitir que estas substancias en solución se encuentran en un estado molecular especial llamado de disociación, en el cual la solución iónica, eléctricamente cargada, formando un electrolito, sufre por el pasaje de una corriente eléctrica, un alejamiento de sus respectivos iones, que se caracteriza por un movimiento emigratorio de ellos mismos, desde el catodo hacia el anodo, ó vice-versa.

Y, como la conductibilidad eléctrica, se observa mejor en las soluciones que en las sales puras, á tal punto que son fenómenos propios de este estado especial, puede decirse que *solución diluida es disociación electrolítica*, ya

que en el lenguaje actual el concepto de **substancia disociada** reemplaza con ventaja al de **substancia en solución**.

SOLUCIÓN DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

Cuando un cuerpo sólido se disuelve (1) pasa en primer lugar al estado fluido, y luego se esparce por toda la masa del disolvente.

El pasaje de un estado de agregación á otro y la difusión de la substancia, son acompañados de una pérdida de trabajo, que se produce de ordinario á expensas de la energía calórica de las substancias mismas; siendo esta la causa por la cual generalmente, la solución de un sólido en un líquido se caracteriza por un descenso de temperatura.

La velocidad con la cual un cuerpo sólido se disuelve en un líquido,—para un cuerpo difícilmente soluble— es proporcional á la diferencia entre la concentración instantánea y la concentración máxima, aun manteniendo el líquido en estado de agitación; y también puede decirse que la diferencia de los logaritmos de la concentración instantánea y de la concentración máxima, es proporcional á la velocidad de solubilidad.

Y haciendo extensivas las fórmulas á todos los cuerpos solubles, con tal que no lo sean instantáneamente, tendremos la ley que rige la velocidad de solución de un cuerpo á otro.

Las acciones químicas intervienen muy directamente

(1) CHWOLSON O. D. *Traité de Physique*, t. fase. 3, 643, París, 1907.

en la solubilidad de un cuerpo, y en muchos casos, la solución es una verdadera *combinación inestable* entre el cuerpo disuelto y el solvente; y la máxima cantidad de cuerpo sólido que puede permanecer disuelto en una cantidad de líquido, expresa la solubilidad en ese líquido.

La ley de la solubilidad tiene la misma forma que la que rige la tensión de vapores, y se enuncia así: «*para determinada temperatura y presión se produce el equilibrio cuando la concentración ó la densidad de la solución ha llegado á cierto valor*» que es llamado por Nernst *tensión de solución* y que corresponde á la tensión de vapor y á la vez al punto de concentración máxima, es decir, á la solución saturada.

Es ya, suficientemente conocida la variación de la solubilidad por la temperatura; muchas son las curvas que á ese efecto se han construido y solamente concretaré mi criterio al de la experimentación que, en general admite que elevando la temperatura aumenta la solubilidad; sin embargo, muchos casos forman excepción, y no son pocos los que se comportan como indiferentes respecto á este factor.

Las relaciones entre la solubilidad y la presión comprenden dos casos: sustancias que se disuelven con absorción de calor y otras que lo desprenden al disolverse.

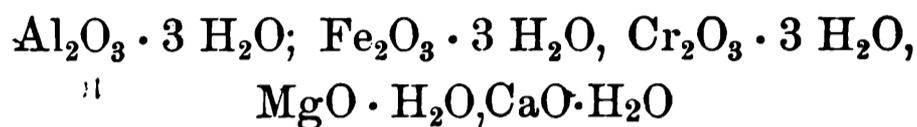
En el primer caso el aumento de presión favorece la solución; en el segundo la impide; y, muchas veces provoca la precipitación, siendo ejemplos del primero el cloruro de amonio, y del otro, el alumbre, el sulfato y el cloruro sódico.

El estado de disgregación aumenta considerablemente la solubilidad, justamente por establecer un contacto íntimo entre las moléculas de los cuerpos unidos, á la vez

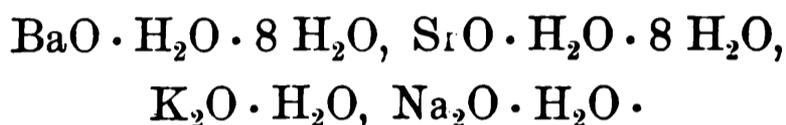
que el estado de agregación unas veces aumenta la solubilidad, como en el caso del ácido salicílico cuando es sólido, ó la disminuye cuando llega ó 100° y se licúa.

Relaciones numéricas entre la fusibilidad y la solubilidad no se han encontrado, pero se puede decir que casi siempre, las sustancias más fusibles son las más solubles, así por ejemplo:

No fusibles y casi insolubles.



Fusibles y solubles:



En general, las sales de los metales pesados son menos solubles que las de los livianos; las sales de potasio y sodio son fácilmente solubles, las de los metales alcalino-térreos son algo menos, y creciendo tenemos que pocas de fierro y aluminio se disuelven, y así en escala, hasta llegar á las insolubles.

En el agua (1) se disuelven más ó menos fácilmente todos los cuerpos deducibles del tipo *agua* especialmente las combinaciones oxhidriladas conteniendo oxhidrilo como los alcoholes y los ácidos orgánicos.

Creciendo la cantidad de hidrógeno y de carbón muchas veces disminuye la solubilidad, de tal manera que los términos superiores de las series orgánicas son menos solubles que los inferiores; por el contrario, la creciente proporción de los oxhidrilos aumenta la solubilidad, así

(1) GARELLI F. *Stechometria delle soluzioni*, citado por J. GUARESCHI en *Inciclopedia di Chimica*, I, 156, Torino, 1906.

el fenol se disuelve menos que la hidroquinona, y ésta á su vez es superada en solubilidad por el pirogalol.

Muchas más son las causas que la constitución química hace intervenir, y solamente bastará recordar que la química mineral posee un extenso capítulo dedicado á estas variaciones, siendo también notables, las experiencias que muestran la influencia del solvente sobre el estado molecular del cuerpo disuelto.

Por ejemplo, los ácidos orgánicos que en una solución bencénica no muy diluida, forman moléculas dobles, disueltos en el éter, acetato de etilo etc., forman moléculas de tamaño normal, y se disocian electróliticamente, cuando se ponen en contacto con el agua.

Una misma substancia presenta entonces, en condiciones como ésta, tres *tamaños moleculares*, uno complejo, otro normal y por fin el disociado, aunque en todos los casos forme una perfecta solución, con cualquiera de los solventes empleados.

Con ésto, se puede ordenar aproximadamente, los disolventes en series según su fuerza disociante. El primer lugar corresponde al agua, que posee la propiedad de dividir en iones á muchas substancias, ó bien convertir en moléculas normales otras que no alcanza á disociar.

Luego vienen los alcoholes, los fenoles, los éteres, el óxido de etilo y la acetona, que si bien tienen un poder disociante muy débil, por lo menos convierten en normales, á las moléculas disueltas.

No pasa lo mismo con los carburos, el cloroformo, el bromuro de etileno, etc., que forman las moléculas dobles, complejas y poco electrolíticas.

En la primera serie, colocaremos pues como tipo al agua, en la segunda al éter sulfúrico y alcohol, y en la tercera al cloroformo, desde que son los solventes más

empleados en la generalidad de los trabajos corrientes.

La solubilidad dependen, muy directamente de la naturaleza del solvente, designada con el término *naturaleza del medio*, pero nada se sabe aún, de las leyes generales á que está ligada esta dependencia.

Si se agrega una substancia extraña á un disolvente, con tal que sea en pequeña cantidad, no se cambiará la naturaleza del medio, es decir, que una solución diluida de una substancia cualquiera tiene el mismo poder disolvente que el solvente puro.

Pero para concentraciones crecientes de la substancia agregada, la naturaleza cambia, según la riqueza de la concentración, por adición de la substancia de menor á mayor cantidad.

Agregando alcohol, á una solución acuosa de azúcar de caña, esta última es precipitada, cuando la proporción de alcohol exceda de cierto límite, expresado por el cambio sufrido en la naturaleza del medio.

Según experiencias recientes, citadas por Nernst, el poder disolvente del agua, es debilitado por la adición de electrólitos, sobre todo por aquellos que tienen iones plurivalentes y según toda probabilidad, esa influencia se debe al aumento de densidad que experimenta por tener en solución iones libres.

Un ejemplo elocuente de la influencia que pueda tener la naturaleza del medio es el siguiente: El bromo se disuelve en mayor cantidad en una atmósfera de oxígeno comprimido que en el vacío; pero la acción del medio es tan grande que en presencia de hidrógeno también comprimido, los valores de la solubilidad específica disminuyen de manera muy notable.

Para determinar el coeficiente de solubilidad de un sólido de un líquido se puede proceder de dos maneras;

ó poner en contacto el líquido con el cuerpo sólido pulverizado, manteniéndolo por cierto tiempo á temperatura constante hasta que se obtenga el equilibrio, ó bien disolver la substancia á temperatura más elevada con la cual se quiera operar, dejando que el líquido se enfríe para determinar el valor numérico, una vez restablecido el equilibrio.

Si se trata de cuerpos solubles, es fácil—valiéndose de medios apropiados de laboratorio—determinar este valor; pero cuando las substancias son insolubles ó por lo menos se consideran como tales, las dificultades aumentan, las operaciones se complican y muchas veces se obtienen resultados poco satisfactorios.

Ahora bien, los metales presentan á este respecto una dificultad muy marcada, y si bien es cierto que la observación diaria nos induce á admitirlos como insolubles, casos de experiencia, como el observado, en las propiedades tóxicas del agua que ha permanecido un tiempo en contacto con el mercurio hacen pensar en la solubilización, generalmente no acusada por deficiencias en la experimentación; dudamos, si admitirlos como insolubles, y el espíritu del observador se detiene; duda, y por fin se resuelve investigar, por si descubre la causa de esos variados fenómenos.

Especialmente, si se considera, con Naegeli, las propiedades oligodinámicas, que manifiestan muchísimos cuerpos hasta los metales mismos: el cobre, cinc, mercurio, plomo, platino, plata y oro.

La experiencia prueba que basta colocar en una vasija con agua pura, unos filamentos de *Spirogyra*, y unas monedas de oro para que el alga muera á los pocos minutos; observando por el contrario, que el azufre, celulosa, harina, seda y lana, tienen la propiedad de hacer desaparecer esa acción tóxica extraordinaria.

Se llegó á comprobar que una agua que contenga, *una* de cobre en mil millones de partes, este metal, le comunicaba propiedades oligodinámicas.

SOLUCIONES DE LOS METALES EN AGUA

I

En razón del empleo de los caños de plomo, para la distribución de aguas potables, en casi todas las ciudades del mundo (1), y atendiendo á las propiedades tóxicas de los compuestos del plomo, la acción del agua pura (2) ó de aguas cargadas de sales ha sido objeto de muchos trabajos, y de un gran número de comunicaciones á las distintas academias científicas, probando en unos casos su ataque notable, y en otros la inocuidad que tiene para el organismo, cuando el agua actuante posee ciertas propiedades que se caracterizan especialmente por una mineralización adecuada.

Y de entre los trabajos hechos con agua destilada, he podido establecer, que el ataque puede verificarse en dos formas, que conducen á resultados completamente distintos, ya se trabaje en presencia del aire, ó bien se elija un medio privado de él.

En el primer caso, el metal se recubre de una capa cristalina blanca, producto de la acción conjunta del agua

(1) LEMOULT P. *Art. Plomb*, citado por H. MOISSAN en *Traité de Chimie Minerale*, IV, 963, Paris, 1905.

(2) WAGNER A. *Polyt J. Dingler*, 221, 259, 1876, citado por H. MOISSAN en *Traité de Chimie Minerale*, IV, 963, Paris, 1905.

y del anhídrido carbónico, existente en el aire, ayudado naturalmente por el oxígeno libre, capa que poco á poco aumenta, se desprende y cae al fondo del vaso en forma de un voluminoso precipitado que por agitación se muestra sumamente refringente.

Visto al microscopio se presenta en agujas planas, brillantes, exagonales, solubles en ácido clorhídrico, con desprendimientos de burbujas que se veían estallar perfectamente bajo el cubre-objeto.

En el otro caso, cuando se opera en ausencia del aire, la corrosión es infinitamente menor, pero hay que tener en cuenta las dificultades con que tropieza el operador para colocarse en las condiciones convenientes para obtenerla privada de anhídrido carbónico, en vista de la solubilidad considerable del aire en el agua.

Sin embargo, el líquido filtrado, obtenido por todos esos experimentadores, no acusaba, con el hidrógeno sulfurado, ni rastros de plomo.

En la mayoría de los casos, en que el agua no es pura, y comprendiendo en ella agua cargada de aire y de sales, el fenómeno se produce de distinta manera, el precipitado que obtiene, no es únicamente hidrocarbonato de plomo, y en la solución no es difícil encontrar cantidades apreciables de metal.

En una experiencia en que se mantuvo agua común por espacio de 300 días en un tubo de plomo, perfectamente cerrado, se encontró que el residuo contenía: 74 o/o de plomo, 8,5 o/o ácido fosfórico, cloro 1,25 o/o, anhídrido carbónico 1,1 o/o y rastros de óxidos metálicos (1).

(1) WINTHER BHYTH. *Ber. Chem. Gessell* 27, 182c, 1884, citado por H. MOISSAN en *C. Mineral* IV, 963, París, ,

Lo que más influye en estos ataques es la presencia simultánea de anhídrido carbónico y oxígeno, y por los estudios sistemáticos y en serie que (1) se han hecho para demostrar la influencia que pudieran tener ya sea juntos ó separados se tiene:

Que cuando predomina el anhídrido carbónico, el plomo pasa fácilmente en solución, y cuando lo es el oxígeno, en cambio se forma una cantidad considerable de precipitado blanco voluminoso, que es proporcional á la cantidad de anhídrido presente.

Más, si el gas carbónico no existe, la corrosión es casi nula, pues el solo oxígeno disuelto no alcanza á producir sino un débil ataque.

Sin embargo, pequeñas cantidades de anhídrido carbónico pueden hacer continuar el fenómeno de tal modo, que puesto el líquido y el metal en contacto del aire, es suficiente la pequeña parte que contiene para que empiece el ataque.

Es suficiente poco tiempo, para que ya en el líquido se note una opalescencia, pero se necesita la acción conjunta de los dos para que él pueda producirse en buenas condiciones, porque si el oxígeno falta, el agua carbónica aun á 0.60 o/o no produce corrosión, el metal se cubre de una capa gris, y el agua queda clara por mucho tiempo.

Una agua activa, pierde sus propiedades en presencia del amoníaco, ó bien de carbonatos ó bicarbonatos de amonio, pero á condición que el agua tenga anhídrido para formar carbonatos de plomo.

(1) BISCHOFF. *Ber Chem. Gesell*, 10, 298, 1877, citado por H. MOISSAN en *C. Minerale*, IV, 963, París.

La acción de las soluciones salinas (1) sulfato y cloruro de sodio, nitrato de potasio, y de amonio, sulfato de calcio, en presencia del aire, atacan el plomo, los líquidos se hacen alcalinos, una pequeña cantidad de plomo se disuelve y se forman sales básicas.

Con las aguas naturales, el líquido queda neutro y no contiene plomo, formándose un precipitado de carbonato del plomo y calcio, pero cuando todo el calcio ha sido precipitado comienza á disolverse el plomo; resultando que las aguas calcáreas (2) lo preservan de la acción alterante del agua.

Pero esta condición no es posible tomarla en absoluto sino cuando el metal está completamente privado de la acción alternada del aire y del agua; de tal manera que la seguridad de su fijeza sólo existe cuando el caño está por completo lleno de líquido, es decir, cuando esté con el agua bajo presión.

Sin embargo, estudios hechos sobre la acción de las aguas dulces en el metal que me ocupa, se desprende (3) que las aguas de los ríos disuelven el plomo al estado metálico, no obstante cuando sean calcáreas ó selenitosas pero que esta cantidad es completamente inofensiva para la salud pública como lo demuestra la inmunidad que gozan las personas de todas partes en que hay distribución de agua.

El agua caliente ejerce una acción aun más notable

(1) FORDO, *C. R.* 77, 1099, 1186, 1873, citado por H. MOISSAN en *Chimie Minerale*, IV, 964, Paris, 1905.

FORDO *C. R.* 78, 1108, 1411, 1874, citado por H. MOISSAN en *Chimie Minerale* IV, 964, París 1905.

(2) BOBIERRE A. *C. R.* 78, 317, 1874.

(3) MAYENCON ET BERGERET *C. R.* 78, 484, 1874.

sobre el plomo (1) así haciendo pasar una corriente de vapor de agua por tres días y durante ocho horas consecutivas, por un serpentín horizontal de plomo se constató que el agua condensada tenía un aspecto lechoso, debido á un precipitado de hidrocarbonato de plomo que recogido por filtración acusó 0,0747 gramos por litro.

El agua filtrada muy límpida tratada por el ácido sulfhídrico no acusaba al plomo, sino con signos muy dudosos pero el carbonato de amonio lo hacía sensible de tal manera que un litro de esa agua, dió 0,00375 de residuo, que unido al anterior arrojan una cantidad de 0,07485 correspondiente al peso del hidrocarbonato formado.

El estado de pureza en el plomo influye de un modo considerable en el ataque de tal manera que (2) si se ponen en contacto diversos tubos de plomo con aguas que tengan tres ó cuatro grados hidrotimétricos, se observa que son distintamente atacados y que los más puros son los menos corroídos.

Operando con aleaciones conocidas que tengan de 1 á 10 o/o de estaño, de 1 á 5 o/oo de plata pura, ó bien en otras con plata monetaria y reduciendo á láminas de la misma superficie las distintas muestras, se observa que algunos son inmediatamente atacados por el agua destilada, pero que esta rapidez disminuye cuando se opera en aguas ligeramente mineralizadas, pero que el ataque es siempre menor en el plomo puro que en cualquiera de las mezclas, convirtiéndose siempre mayor cuanto más sean las impurezas de las cañerías.

(1) PIERRE *Is. C. R. A. S.*, LXXVIII, 1265.

(2) CARLES P. J. *Pharm. Chm.*, 1900, II, pág. 517, citado por J. GUARESCHI en *Enciclopedia di Chimica*, Suplemento 1902, 216, Torino.

Ciertas sales como los nitritos y nitratos, poseen una acción demasiado destructora, lo mismo que las aguas ligeramente sulfúricas, que descomponiendo los cloruros y dejando ácido clorhídrico libre, se combina y forma con el plomo, el cloruro correspondiente, permitiéndole así pasar en solución.

Respecto á la protección de los caños por el estañado, las experiencias del mismo autor, no fueron lo suficientemente concluyentes, pues ya fuere porque la capa galvanoplástica no tuviera grano suficientemente fino, ó porque se forma dentro del caño un par voltaico, entre los dos metales en contacto, lo cierto es que la protección resultó casi nula y el plomo fué disuelto en el líquido.

El hidrocarbonato que en condiciones análogas se forma es parcialmente soluble en el agua, cuando esta agua, está cargada de anhídrido carbónico, de manera que si á ésto agregamos la acción destructora de los nitratos y nitritos ya citados, veremos convertirse en dudosa, para la alimentación una agua poco mineralizada, conducida en cañerías de plomo.

Sin embargo, si se tuviera cuidado en dejar correr por un tiempo el agua que ha permanecido tranquila durante una noche por ejemplo, no habría ningún peligro en emplearlas en esas cañerías, pero siempre es recomendable el empleo del fierro esmaltado en el interior del tubo ó bien del galvanizado, que no presenta el cuidado de esa serie de precauciones.

II

La plata tomada en este trabajo justamente como tipo de metal noble y prácticamente insoluble en agua, no

presenta dentro de la bibliografía general de los metales, trabajo tendiente á demostrar su solubilidad de aquel líquido.

Y no sólo no es posible llegar á disolverlo, sino que hasta carece de acción sobre el vapor de agua; solamente Saint Claire Deville admite que el enrojecimiento de este metal á alta temperatura es un signo de disociación del agua que actúa.

Sin embargo (1), al contacto del aire, la plata es atacada por las soluciones de cloruros alcalinos.

Por mi parte he podido observar que este ataque es cierto en determinados casos y visible solamente en láminas empapadas en soluciones concentradas de cloruro secadas al aire, y expuestas á la luz por un tiempo más ó menos largo.

Al cabo de un tiempo una tenue capa obscura ennegrecia la superficie de la lámina, cubierta seguramente por cloruro reducido por efecto de la luz.

Los fenómenos de oxidación, curiosos por su producción periódica, agrupando más ó menos oxígeno, no hacen intervenir absolutamente al líquido que me ocupa y solamente la extrema insolubilidad y la falta de ataque bastan á colocarlo en el sitio de metal resistente á los cambios del medio á que está sometido cuando su uso espreciado como ornamento por la humanidad de tiempos pasados y tal vez futuros.

Un trabajo pude registrar, que admite una solubilidad especial de este metal, y de otro también noble, el platino cuando son puestos en agua destilada, por tiempo variable y mantenida á la ebullición.

(1) BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (7), 14, 205, 1898, citado por H. MOISSAN en *Chimie Minerale*, 5, 499, 1906, París.

Los autores (1) han demostrado (Bull. (4), t. 8, p. 199) que la plata y el platino, son disueltos por el agua destilada hirviendo, pero que los metales se encuentran en estado de solución coloidal.

Las experiencias dieron para la plata resultados bien apreciables pues, los líquidos obtenidos, después de concentración, dieron 0,0162 de plata, como contenidos en 100 cc. de líquido.

El platino, es más resistente, pues en las mismas condiciones no alcanzó sino á ceder al agua, más que rastros de metal.

III

El hierro, como metal de una aplicación industrial considerable, ha sido objeto de numerosos estudios, que en la mayoría de los casos tienden siempre á un solo resultado (2) que el fierro puro en agua pura no se altera, y que los factores más importantes en el ataque son el oxígeno y el anhídrido carbónico.

Estos dos factores (3), que determinan la corrosión del fierro por el agua ó las soluciones acuosas, han sido consideradas por separado en diversos estudios al efecto.

(1) TRAUBE MENGARINI M. Y SCALA A. *Solutions des metaux á l'état colloidal, obtenues par l'action l'eau distillée bouillante* (II) 1909.

Atti. R. Acc. Linc, t. 18 (2), 11, 116, 1909, citado en B. S. Ch. F. VII, VIII, 970, París.

(2) LAMBERT B. Y THOMSON I. C. *Oxidation des metaux á l'humidité. La rouille du fer: B. S. Ch. F.*, IX, X bis, 1231, París.

(3) E. HEYN ET BAUER O. *Attaque du fer par l'eau, et les solutions aqueuses. Ve. Congrès de l'association internationale pour l'essai des matériaux*, capítulo XVII, 1.^a parte, 1909.

Considerando el oxígeno resulta que la corrosión es debida á dos causas: una al agua como líquido solvente la otra al oxígeno como gas atacante. La acción notable de este último fué señalada por Traube en 1885 y demostrada más tarde por Spennrath, admitiendo que la presencia de oxígeno es una condición esencial en la formación del moho, mientras que el anhídrido carbónico, no es indispensable, muy al contrario, el aire mezclado con 15 o/o de este gas produce una corrosión casi igual á la producida por el aire privado de él, siendo comprobado el hecho tanto en las aguas comunes y soluciones salinas, como en el agua destilada, en la que se obtienen los mismos resultados.

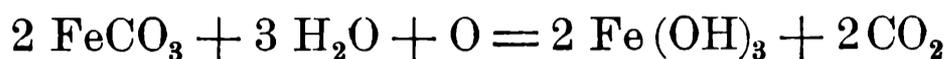
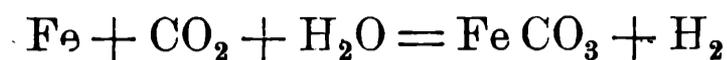
Eliminando el oxígeno se puede impedir el ataque del hierro por el agua ó las soluciones acuosas siempre que los líquidos no tengan caracteres ácidos.

La prueba consiste en recubrir la superficie del agua por una delgada capa de aceite, para aislar el hierro inmerso, del oxígeno ambiente. La aislación se produce por cuanto el aceite absorbe con mayor facilidad el oxígeno que el agua; mas, el efecto no era completo, pues cedía al agua parte del oxígeno absorbido.

Al contrario, suspendiendo en el agua saquitos llenos de carbón de madera, se reducía la corrosión á un quinto de su valor primitivo, porque el carbón absorbe el oxígeno del agua.

La simple solución de anhídrido carbónico en el agua, sin oxígeno no puede producir el moho por cuanto el $\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$ en su calidad de ácido no podría dar sino iones H^+ , y el moho no puede producirse sin la presencia simultánea de oxígeno.

El proceso admitido es el siguiente:



Si el oxígeno falta, la reacción primera no se produciría, sino hasta un cierto límite, dado por el grado de solubilidad del carbonato ferroso en el agua cargada de anhídrido carbónico.

Ahora bien, si la cantidad de agua constantemente saturada es limitada, la corrosión del hierro por el pasaje continuo del ácido carbónico puro será más débil que por el pasaje de una mezcla de aire y anhídrido, ó de aire privado de él.

Estas condiciones se modifican, si se hacen actuar cantidades siempre nuevas de agua saturada de anhídrido, y la corrosión no tiene ningún límite siendo más enérgica que en cualquiera de los otros casos.

Una renovación continua del aire al estado de fina división favorece la corrosión, y tanto, que será doble á la que se produciría si el aire se mantuviera tranquilo en la superficie, de modo pues que tanto mayor será la corrosión, cuanto mayor sea también la concentración del oxígeno disuelto.

De modo pues que la velocidad de corrosión, es proporcional á la concentración, y equivale á la cantidad de oxígeno que se consume en la unidad de tiempo.

La presión puede aumentar el grado de corrosión desde que pone más moléculas de oxígeno en contacto con el hierro en ataque; de manera que si una agua saturada de aire y bajo presión aumenta la corrosión, al ser descargada debiera disminuirla, más, esa reducción obliga á la mezcla de oxígeno y aire escaparse en forma de peque-

ñas burbujas, dando al líquido un aspecto lechoso, y la corrosión que se produce, es más rápida que la que se obtendría haciendo pasar una corriente gaseosa rica en oxígeno, á través del líquido.

La relación entre la superficie del hierro y la cantidad de líquido tiene igualmente una notable influencia sobre la velocidad de corrosión. Así, si en un recipiente conteniendo agua se ponen un gran número de plaquitas de hierro de manera á estar superpuesta, la corrosión será mayor en la superficie que en el fondo.

La temperatura á su vez la favorece. Desde que un líquido á la ebullición desprende cantidades de gases, especialmente oxígeno, que por su estado de división y su mayor energía por el calor del líquido que lo contiene, activa la formación de las sales, producidas durante el ataque; el metal se disuelve más en caliente que en frío.

Es de una importancia capital, según algunos químicos, que el hierro sea de una extremada pureza para evitar el ataque y considerando el hecho frecuente de lo impuro de este metal cuando se adquiere en el comercio, y reconociendo que la mayor parte de los autores, han operado con hierro comercial que contiene una cantidad notable de impurezas han impelido (1) ha demostrar que tomando hierro puro, preparado por calcinación del nitrato férrico puro, y reduciendo luego el óxido obtenido en una navecilla de iridio, y en corriente de hidrógeno puro, no se obtiene una oxidación visible, aun después de tener el metal en contacto con agua y oxígeno puro, por un tiempo bastante largo.

Las experiencias fueron hechas en vasos de sílice fun-

(1) LAMBERT B. Y THOMSON J. G. *Oxidation des métaux á l'humidité. La rouille du fer: B. S. Ch. F.*, IX, X bis, 1231, París.

dida, el agua había sido destilada en el vacío, de una solución de hidrato de bario, para que no tuviera anhídrido carbónico y el oxígeno fué preparado por electrólisis de una solución de hidrato de bario químicamente puro.

Ahora bien, cuando el hierro tiene la menor impureza puesto en estas condiciones, sufre una oxidación aun en ausencia de sustancias ácidas.

Sin embargo no quiero desmentir al autor, pero hago constar que he empleado hierro puro y que operando en presencia del aire compruebo un ataque notable.

En cuanto á experiencias con hierro fundido, y acera-do, puedo decir que los trabajos hasta ahora presentados acusan los mismos fenómenos, que para el hierro puro.

Se señala un fuerte caso de corrosión de un caño de fundición por el agua común (1); el hierro fué oxidado muy fuertemente encontrándose al estado de óxido ferroso y férrico, que una parte se había disuelto, por lo tanto, arrastrado por la fuerza de la corriente; y, la otra se depositaba en un sedimento grueso. Solamente el carbón y el azufre, se encontraban en el precipitado.

Además, no son necesarias muchas experiencias de laboratorio para mostrarnos este ataque por las aguas corrientes, los casos de desgaste continuo á que están sometidos los hierros de los puentes, esclusas, compuertas, la corrosión de las planchas de las corazas de los navíos actuales; y, mil otros casos aislados y concretos, darán inmeditamente cuenta del acierto de lo que se afirma y solamente la experiencia sirve de comprobación metódica, para evitar las causas de duda, que los agentes físicos á

(1) STEEL E. *Corrosion d'un tuyau de fonte, par l'eau ordinaire. Chem. Ind.* t. 29, p. 1142, citado en *B. S. Ch. F.*, IX, X, 241, 1911.

que están expuestas, nos pudiera sugerir. ¡Si el hierro fuera inoxidable! ¡Qué ventajas incalculables obtendrían las industrias!

La corrosión por las soluciones salinas es en la mayor parte de los casos superior al ataque por el agua destilada. Sin embargo en algunos casos aislados como para el cloruro y sulfato de potasio, la corrosión es inferior á la producida por las otras soluciones.

En general las soluciones muy débiles dan un ataque más débil que el agua destilada de manera que en un gráfico la curva desciende, y luego aumenta cuando la concentración crece, pero vuelve á descender haciendo la solución muy concentrada.

La concentración en la cual el ataque es mayor, se la denomina solución de *concentración crítica*, y la corrosión en proximidades del punto crítico se encuentra bien localizada repartiéndose en la superficie aunque de modo bastante irregular.

De tal manera que es fácil, por la forma de ataque en la superficie del hierro, conocer el punto á que deba llegarse, como también el punto en que exista la menor corrosión.

Este ataque localizado es muy notable, y perfectamente constante cuando se opera con soluciones de carbonatos de soda y de potasa, habiendo experimentado que cuando se opera con soluciones de carbonato sódico, de concentración no menor de N/10 las láminas quedaban perfectamente pulidas no habiendo ningún rastro de ataque ni en la cara superior ni en la inferior.

Más, si este carbonato encontrábase mezclado á otras sales, no era suficientemente capaz de evitarlo, y entonces las láminas presentaban de tanto en tanto, ataques profundos cubiertos por un grumo de precipitado obs-

curo, más ó menos compacto, amorfo, soluble en los ácidos minerales, y de naturaleza igual al precipitado que se depositaba en el vaso.

El bicarbonato de sodio, empíricamente disuelto, pero de concentración vecina á N/10 me produjo el mismo resultado que las de carbonato neutro.

Esta acción de las soluciones salinas, es alterada por la temperatura de tal manera que (1) exponiendo placas delgadas de hierro puro á la acción del agua de mar y de soluciones de cloruro de sodio, de concentración variable, se apercibía que por debajo de 13°C las soluciones diluídas ejercen una acción más corrosiva, que el agua destilada á la misma temperatura, y por encima de 13° el efecto es inverso, siendo las soluciones salinas menos atacantes que el agua.

A 13°, el ataque es el mismo ya para el agua destilada, el agua de mar, ó las soluciones de cloruro de sodio.

Comparando los cuadros que acusan la pérdida de peso, que más adelante expongo, y las curvas de solubilidad, puedo manifestarme satisfecho al notar con mis datos, experiencias hechas en otras condiciones, pero con resultados bien comparables desde que la temperatura observada en mis ensayos difería de la anteriormente citada, por cuanto he trabajado entre 18° y 22°C.

IV

En realidad no puedo decir que la solubilidad del cobre en el agua, tenga estudios numerosos, son pocos los químicos que en ellos han trabajado, y en general se

(1) FRIEND J. A. N. Y BROWN J. H. *S. Ch. Lond.*, I VI, 1911, citado en *R. G. S. p. et apl.*, 22, 14, 591, 1911.

habla más de las propiedades con líquidos acuosos que con agua pura.

El origen de estas investigaciones seguramente están en que el cobre expuesto al aire húmedo se cubre de una capa verde, llamada vulgarmente *cardenillo* ó *verde gris* formado por una mezcla de hidrocarbonato básico y de óxido cuproso cristalizado.

Pero el oxígeno, el anhídrido, y las sales propias de las aguas terrestres actúan de un modo considerable sobre este metal, y si bien no puedo decir, que produzca una solución por lo menos demuestran un ataque que es necesario tener en cuenta.

Casi siempre se trata de oxidaciones, que en ciertos casos, por combinaciones ulteriores dan sales básicas correspondientes á distintos radicales ácidos; y entre estas soluciones predomina la acción del anhídrido carbónico y de las soluciones salinas.

El agua destilada modifica muy poco el cobre, y solamente en condiciones especiales, por ejemplo cuando tiene una gran cantidad de oxígeno en solución, arrastra pequeñas cantidades de metal.

Las sales que en solución favorecen más el ataque del cobre son las del amonio, y entre éstas el clorhidrato, luego les siguen los sulfatos, cloruros; y, por último los nitratos.

Lo cierto es que he podido comprobar en diversas de estas soluciones, que las láminas se cubrían de una capa negruzca, poco adherente y pulverulenta, como si fuese óxido cuproso en estado de fina división.

El empleo de los caños de cobre para la conducción de las aguas potables, empieza á generalizarse especialmente en Francia donde ya ha sido empleado en algunas casas particulares, y según informe de químicos actuales,

es preferible en ciertos casos el empleo de las cañerías de plomo.

De tal modo que (1) la substitución del cobre al plomo, para las cañerías que van de la calle á las casas, sería recomendable, y si esta práctica no ha sido universalmente adoptada, es por un lado por el bajo precio del plomo, y por otro la comodidad en la construcción de cañerías, dada su maleabilidad y fácil colocación.

Todos los inconvenientes señalados en el plomo, para el organismo humano, desaparecen con los caños de cobre, pues si bien en dosis elevadas estas sales son venenosas, ó simplemente eméticas, la tolerancia se establece pronto y sin inconveniente, y experiencias hechas por muchos experimentadores, y por el mismo químico francés que me ocupa, inducen á admitir que la cantidad de cobre disuelto en las aguas ó en los alimentos que están en contacto con objetos de cobre, no es venenoso en manera alguna.

Solamente el gusto metálico es el que se caracteriza; mas, si en aguas poco mineralizadas, nos exponemos á ingerir cantidades de plomo, que son manifiestamente nocivas en las dosis que este metal se disuelve, ó, cantidades inocuas de cobre, aunque el líquido tenga un sabor algo metálico, es naturalmente preferible, éste, á aquél sistema.

No obstante, el uso no los ha generalizado, y como se ve, sólo creo que debe recomendarse en el caso especial de aguas muy puras, que pareciéndose á agua destilada, diera cantidades considerables de hidrogenocarbonato de plomo.

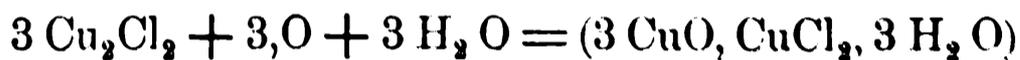
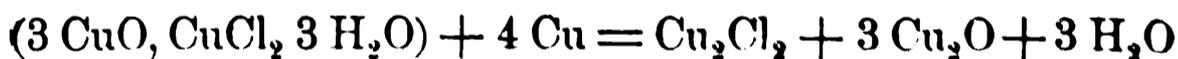
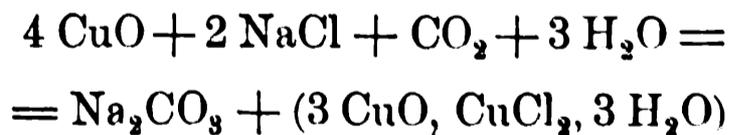
(1) GAUTIER A. *L'emploi des tuyaux en cuirve pour la conduite de l'eau potable. R. G. S., pures et apli.*, 22, n.º 10, 392, París.

En los casos comunes, con aguas cloruradas, y sulfatadas, que tengan en solución anhídrido carbónico, no hay razón para substituirlo, pues si bien el gusto metálico, propio del cobre, no es nocivo, por lo menos es desagradable, y entonces su uso se hace incómodo.

Si á ésto, se une, que es menester emplear tubos de cobre puro pues la corrosión, y la solubilidad, ya sea verdadera ó coloide es muy marcada en las aleaciones (1) y además como el precio es bastante alto se concluye que, cuando menos, si no pueden usarse cañerías de plomo, deben emplearse las de hierro galvanizado, de poco costo, nocivas sin ser cualquiera que sea el grado de oxidación á que pueda llegar.

En contacto del agua del mar la oxidación del cobre se produce rápidamente, y según Calvet y Johnson placas puestas durante un mes en 100 litros de agua, han sufrido una pérdida de 12, gramos 86 por metro cuadrado.

Este ataque es como en todos los casos en que actúa el agua sobre un metal, notablemente favorecido por la pre-



(1) TORINZEN W. P. *Sur la corrosion des alliages du cuivre et de fer, par l'eau salée et aérée, etc.* B. S. Ch. t. IX, X, 241, 1911, París.

sencia del anhídrido carbónico, y el proceso se verifica según las reacciones que detallo (1).

De modo pues que si bien el anhídrido carbónico interviene en el principio del ataque la reacción final es un oxiclорuro cúprico hidratado, de una composición igual á la de *atakamita*.

Haciendo estudios sobre estos fenómenos, y observando la alteración lenta de los objetos de cobre, en los museos y en el seno de la tierra, Berthelot en una comunicación á la Academia de Ciencias daba como verosímil la producción de estas reacciones, como causa de la destrucción que en ellos se observa, aun estando fuera del contacto de cualquier ambiente que pudiera atacarlos.

Las soluciones alcalinas producen para el cobre el mismo efecto que cualquiera de las que hasta ahora he tratado.

V

En lo que al estaño se refiere, poco queda que repetir, pues se comporta con relación al agua, tal cual lo hace la plata, es decir, en los diferentes ataques se comporta como metal noble, y solamente los líquidos salinos, producen una corrosión más ó menos pronunciada (2).

Los ataques á la ebullición tampoco merecen atención especial, el estaño no se disuelve, mucho en el agua, ni en caliente; sin embargo A. Barillé (1911) haciendo estudios

(1) SABATIER P. *Cuivre*, citado por H. MOISSAN en *Chimie Minerale*, v, II, 1906, París.

(2) WAGNER A. *Poly J. Dingler*, 221, 259, 1876, citado por MOISSAN en *Traité de Chimie Minerale*, II, 578, París.

sobre la acción de las aguas gaseosas, en las armaduras metálicas de los sifones, ha constatado que cualquiera que sea la riqueza en plomo, de esas armaduras metálicas, y aun estando el agua gaseosa con título bajo, no pasando del título legal admitido, puede disolverse á la larga una cantidad considerable de plomo y aun de estaño, lo que vendría á probar, como en todos los otros casos, que la acción del agua cargada de anhídrido carbónico es corrosiva, aun para el estaño que es inalterable en las otras condiciones.

Pero la corrosión, se nota, mejor que en este caso, empleando soluciones de cloruro de sodio, donde al cabo de un mes poco más ó menos, aparece la parte corroída, atacada desigualmente, en forma irregular, y presentando como una mancha negruzca.

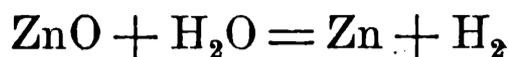
VI

Muy notable es aún la acción del agua y todavía del aire húmedo, sobre el cinc, que recubriéndolo de una capa blanquecina de óxido impide ulterior alteración al formar con el CO_2 , hidrocarbonato de cinc.

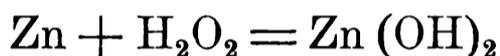
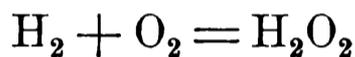
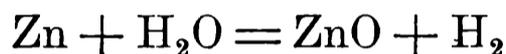
Pero la acción del agua pura, ó salina, cargada de anhídrido carbónico, tiene una influencia corrosiva tan notable, que la pérdida de peso se hace considerable como veremos en los cuadros respectivos.

El ataque se produce poco á poco, quedando las láminas, atacadas desigualmente, presentando manchas blancas, formadas por un precipitado gelatinoso, amorfo, blanco, ligeramente azulado, de carbonato básico de cinc.

El ataque se verifica probablemente en esta forma:



sin embargo Kernbaum M. (1) dice que el cinc da con el agua hidrógeno, pero que si no se excluye totalmente, hasta la menor cantidad de aire, el hidrógeno naciente, se combina con el oxígeno libre del aire, para dar en presencia del agua, agua oxigenada, que ataca el cinc. Explicándose el fenómeno por estas fórmulas:



Pero, por mi parte, puedo afirmar, que de mis experiencias resulta, encontrarse presente el anhídrido carbónico, en el residuo que se produce durante el ataque, admitiendo entonces como ciertas las primeras fórmulas explicativas.

Este ataque es tan profundo algunas veces, que hasta puede llegar á la perforación de láminas de grueso espesor.

Así, una canaleta de cinc, empleada en el desagüe de una casa, fué completamente atacada, en un punto, en que estaba alternativamente sometida al agua y aire atmosféricos, y en contacto con un trozo de argamasa, de naturaleza igual á la que se emplea de ordinario en estos trabajos.

(1) KERNBAUM M. *La descomposition de l'eau par le zinc* C.R.A.S. Paris, seance du 12 Juin 1911.

La presencia de un residuo blanco, pulverulento, de carbonato de cinc, que se encontraba en los bordes, demuestra la intervención del gas carbónico, y en este caso, seguramente proveniente del aire.

Esta acción corrosiva es favorecida cuando la lámina se encuentra totalmente sumergida en el agua, pues si bien los objetos de cinc empleados en los tejados, son pocos menos que indestructibles, las láminas que he colocado en agua, se corroen de un modo más que notable.

Esto explicaría la corrosión de la canaleta citada, pues el conglomerado de argamasa servía de depósito á una considerable cantidad de agua, que era repuesta continuamente, desde que el fenómeno se verificó en el fondo de la canaleta, por la que corre, aunque más no sea, el agua propia del rocío nocturno, aumentando el poder corrosivo de la misma mezcla, que todavía era cáustica, y no estaba totalmente transformada en la reunión de carbonatos, silicatos, etc., propia de la última transformación de estos cementos.

VII

En lo que al acero común se refiere, la bibliografía encontrada, no difiere de la que trata de los hierros de fundición, y lógicamente es pensar que la acción del agua será la misma que para este último, desde que solamente la cantidad de carbón es la que varía en su constitución.

Después de haber revisado, los trabajos que anteceden y notando que los metales pudieran ser solubles en el agua, he practicado una serie de experiencias, tendien-

tes á colaborar en la solución del asunto, anotando los datos obtenidos y el modo operatorio empleado.

Que los metales son solubles en el agua, parece efectivamente cierto, dada la naturaleza de los trabajos ejecutados, pero haciendo de mi parte abstracción de algunos particulares que pudieran mencionarse, necesito hacer notar, que en casi todos, se habla más de ataque que de solubilidad.

Efectivamente, los títulos de «acción del agua sobre el fierro», «ataque de la fundición por el agua», etc., constituyen el material que las revistas, libros ó folletos consultados registran en sus índices ó sumarios.

No se habla en ninguno de *solubilidad*, tal como debe entenderse del punto de vista químico, no se considera, los líquidos obtenidos como electrólitos, ni se le aplican las propiedades propias de ellos.

Naturalmente, comprendo que en la mayoría de los casos, sea más urgente determinar la corrosión que la solubilidad propiamente dicha, la industria por ejemplo comprueba el hecho de la destrucción de sus calderas, necesita que el técnico le manifieste la causa y sobre todo, el modo de evitarla; pero la noticia si el metal es corroído ó solubilizado, no le interesa mayormente.

No es lo mismo cuando se trata de la higiene y condiciones de vida, tanto del hombre como de los animales, entonces el técnico interrogado por el higienista, por el médico ó el veterinario, debe saber orientarlos, diciendo lo que de soluble encuentra, en aguas en contacto con estos metales.

De manera que excluir cualquiera de los datos que puedan interesar á unos ú otros, sería simplemente equivocado y máxime cuando las condiciones de trabajo lo colocan en iguales circunstancias, para resolver cualquiera de los dos casos.

Por lo tanto hablaré, de lo que haya experimentado, ya sean con los datos que comprueben la corrosión, como de aquellos que atestiguan si es que existe, la solubilidad verdadera.

Además, he construido gráficos, representados por curvas que darán noticia de la solubilidad y en los que fácilmente el lector puede darse cuenta de la acción de los diferentes líquidos, para cada metal.

Estos gráficos, tan claros como sencillos, en todos los casos, no han sido construidos, por los otros experimentadores, y solamente un trabajo publicado, sobre el hierro en 1909, trae algunos, con motivo de la *corrosión* de este metal.

La influencia que el vidrio, pudiera tener, en los residuos obtenidos, desde que los ataques fueron realizados, en recipientes de este material, se ha tenido en cuenta en los cálculos, como también la probable acción que pudiera tener en la formación de compuestos con los metales respectivos.

Expongo en sus detalles el método operatorio, las condiciones de pureza, etc., de los metales y reactivos, empleados y las dificultades que he tenido que vencer, como antecedentes en el desarrollo, ya que por sí, quizás no tuviera las condiciones necesarias de claridad que desearía tuviera.

II

MÉTODOS DE TRABAJO

a) Metales elegidos.

He empleado como elementos de trabajo, aquellos metales que por su aplicación práctica é inmediata son usados, en la vida corriente, como material en la industria, simplemente como objetos en la aplicación de los principios de higiene.

Por eso elegí los más comunes: *plomo*, *hierro*, *cobre*, *cinc* y *estaño*, empleando una forma de *acero* y como metal noble una muestra de *plata*.

Con estos siete metales he realizado experiencias en serie, en las que siempre tenía un ensayo en blanco, preparado del mismo modo que los anteriores, para comparación de hechos é interpretación de resultados.

Muestras.—Las muestras eran completamente puras, todas de fábrica Merck, y rotuladas *pro-análisis*, recibidas en envases adecuados y conservadas al abrigo de las alteraciones del laboratorio; resolví emplearlas en forma de láminas, como mejor modo en igualar las condiciones de ataque, pues el mayor ó menor estado de agregación, influyen considerablemente en los resultados, aparte que no sería posible, relacionar las medidas á superficie que es muy importante.

Como las muestras venían en distinta forma, unas en lámina, otras en cilindros, otras en limaduras, etc., tuve que preparar con ellas láminas, valiéndome de un laminador después de haber obtenido por fusión, ó por golpe de martillo un régulo que se prestaba al efecto.

El acero, que sirvió de muestra, fué el que se usa en la fabricación de láminas Gillete, que por su forma, tamaño y pulimento, se adaptaba á las experiencias, aventajando á todas las otras láminas que pudiera obtener.

El régulo de los distintos metales, laminado y convertido en cinta, era dividido exactamente en trozos de la misma superficie, cortado por tijera é igualados sus bordes por una lima.

Por lo tanto, todas tenían exactamente el mismo largo y el mismo ancho, y sólo el espesor y el peso eran aproximados, pues la variación que pudieran introducir esas medidas en el cálculo de resultados es mínima, si se considera que todo se relaciona á superficie.

Medida.—El término medio de las medidas dió para cada lámina: 0m04 de largo, por 0m02 de ancho, arrojando una superficie de 8 cm².

Pulimento.—Para poder observar las variaciones que se producen cuando cada metal está en contacto con el agua, es preciso que el pulimento sea perfecto, porque así, los cambios en la estructura, como la marcha de la corrosión, puede ser observada fácilmente. Entonces tuve la precaución de pulir cada lámina, valiéndome de un fino papel de esmeril hasta que todas las irregularidades del laminador hubieran desaparecido y la superficie quedara bien brillante.

Sin esta condición no es posible hacer las observaciones al microscopio, por que el campo aparecería cruzado por líneas en todas direcciones, que impedirían ver claramente las figuras que se producen por el ataque.

Limpieza.—Una vez pulidas, cada una era lavada con toda precaución, primero con agua y jabón, evitando emplear ningún ácido para no introducir cuerpos compuestos en el líquido de ataque, luego enjuagada con

agua destilada, por dos veces, y con agua redestilada, por una tercera vez.

Secadas con un repasador, había que desengrasarlas de la parte que pudieran tener por efecto de las manos del operador, y del jabón empleado, para lo cual las pasaba por alcohol y luego por éter, colocando sobre un papel de filtro á cada una para que se secasen al aire. *Desde este momento sólo las tocaba con pinzas.*

Pesada.— Pesaba cuidadosamente cada una, antes de empezar y después de concluido el ataque, de manera que por diferencia de peso, encontraba la cantidad perdida en el tiempo de corrosión.

Los cuadros de pesadas están más adelante en el lugar que corresponde á cada liquido de ataque, y mostrarán esas diferencias muy notables en algunos casos.

.....

b) Ataques realizados.

Las láminas ya pesadas quedaban en condiciones de ser introducidas en el líquido de ataque, y solamente era menester cuidar no se oxidaran por la acción del aire y del vapor de agua á que estaban expuestas.

Por eso inmediatamente después de pesadas eran introducidas en los frascos, que se conservaban dentro de una gran campana, mantenida con las puertas cerradas para evitar, la formación de compuestos más ó menos solubles, que pudieran alterar los resultados.

Los frascos eran recipientes de vidrio resistente á variaciones bruscas de temperatura, de los conocidos por vidrios de Jena, y todos de una marca (R) de la fábrica.

La elección de que todos los vasos respondieran á un tipo de marca, fué, que la composición de cada uno, fuese semejante á la de todos los demás, porque los resultados

obtenidos para ser comparables, necesitaban que la composición del vidrio empleado, no hiciera variar las condiciones de medida, ó por lo menos que introdujeran esas variaciones todas en un sentido de tal modo que deducido ese error *constante de todos los vasos* las conclusiones para cada metal fueran las verdaderas.

En cambio, con vasos de distinta composición, las condiciones de ataque se alteran, pues uno será más soluble que otros y por lo tanto, tratándose de cuerpos, como los metales que prácticamente son insolubles, la más mínima variación en la solubilidad del vidrio altera profundamente los resultados.

Esta alteración por el agua se produce más ó menos rápidamente según la naturaleza del vidrio.

Lo que se llama vidrio fusible, producto fácilmente soluble, puede considerarse como el vidrio más atacable; por el contrario, el vidrio de cuarzo obtenido por fusión de la sílice pura no es atacable; y, entre estos tipos extremos se colocan los diferentes vidrios usados en la práctica.

Los vidrios que contienen gran cantidad de álcali, y pocas materias térreas son los más atacables, y ésto tanto más, cuanto más se acercan al vidrio fusible, exento de substancias térreas.

Los vidrios á base de potasa son mucho más solubles que los á base de soda, pero á medida que la cantidad de cal introducida en la fabricación aumenta, esta diferencia se desvanece.

El vidrio recocido, en gases combustibles, mezclados con ácido sulfuroso que aumenta la resistencia no ha cedido alcalinidad al agua después de veinte minutos en autoclave á 120°.

Esta ausencia de alcalinidad se ha comprobado por la

alizarina sulfoconyugada, que es una solución acuosa saturada de aliziarina-sulfonato de soda Poulenc.

Este ataque con las experiencias que he realizado dan para la marca (R) que es un vidrio de Jena, muy resistente los siguientes números obtenidos como residuo de 100 cc. de agua mantenida con tiempos variables de 10, 20 y 30 días, en contacto con los vasos:

10 días 0,0030

20 « 0,0032

30 « 0,0032

La temperatura de ataque era (18° 22°).

El ataque en relación es más intenso en caliente que en frío, como así mismo operando en vidrio pulverizado en que la alcalinidad cedida al agua, es notable.

Además, el ataque es más profundo en las partes en que está alternativamente sometido al agua y al aire, de tal modo, que bolones de 125 cc. mantenidos en ebullición por espacio de tres horas, mostraban una cinta blanquecina, justamente en el punto de terminación del agua; que no era depósito de ataque, pues persistía aún lavando el recipiente con ácidos minerales.

Pos esta causa he practicado el análisis completo de esta marca de vidrio, para que se vea la acción de la composición en la solubilidad por el agua.

ANALISIS DEL VIDRIO MARCA (R)

PREPARACIÓN PREVIA

Como el análisis pudiera variar más ó menos notablemente de un vidrio á otro, dada la cantidad de vasos empleados y recordando que en el procedimiento industrial no todo el vidrio de una misma marca tenía exac-

tamente la misma composición, resolví guardar durante algún tiempo trozos de vidrio de esa marca, que quedaron disponibles por las inevitables roturas de los vasos usados en los trabajos del Laboratorio.

Bien lavados y secos esos trozos, servíame de muestra media, la que separé para el análisis como cualquiera substancia dispuesta al método técnico ordinario.

Determiné previamente si el vidrio, era ó no á base de plomo; la investigación en llama reductriz fué negativa, por lo cual descarté la probabilidad de un vidrio plomífero.

ANÁLISIS CUANTITATIVO

Un previo ensayo cualitativo, me indicó el camino á seguir y tratándose de un vidrio á base de soda, con boro y sílice, operé según (1) Lunge.

Los datos obtenidos son el resultado de ensayos pareados, no habiendo encontrado, en la marcha sistemática ningún tropiezo que demorase el trabajo; todo fué fácil de disgregar no habiendo ni tumultuosidad, ni burbujeo.

ANÁLISIS QUÍMICO

Si O ₂	68.42
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	3.81
MnO	0.81
CaO	0.83
MgO	3.13
Bo ₂ O ₃	9.73
Na ₂ O	9.10
K ₂ O	2.17
	<hr/>
	100.00

(1) LUNGE G. *Analyse chimique industrielle*, I. 176, 185, 1906, Paris (IV).

En razón á la cantidad de ácido bórico que contiene, este vidrio es muy resistente á los cambios bruscos de temperatura, porque su coeficiente de dilatación es muy pequeño, y según los trabajos de Schott son especialmente destinados á la fabricación de los tubos de lámparas, termómetros, aparatos de laboratorio, vasos de precipitación, etc.

El vidrio analizado corresponde á un boro-silicato de soda, con cal y alúmina.

Examinado el resultado, y relacionando con los datos conocidos se tiene que su poca solubilidad se debe:

- 1.º A la cantidad considerable de sílice.
- 2.º A los óxidos alcalinos-térreos.
- 3.º Al porcentaje elevado de óxido de sodio.

Y su fácil fusibilidad al ácido bórico que actúa como fundente.

ATAQUES EN SERIE

Los ataques se realizaban en estas condiciones:

Temperaturas:

Para los ataques en frío: 18° á 22°.

Para los ataques en caliente: 100°.

Duración:

En frío: Se hacían tres series, cada una de siete metales y el ensayo en blanco, y duraban el siguiente tiempo:

- | | |
|-----------------------|---------|
| 1. ^a serie | 10 días |
| 2. ^a serie | 20 días |
| 3. ^a serie | 30 días |

En caliente: Se procedía del mismo modo, variando el tiempo.

- 1.^a serie 1 hora
- 2.^a serie 2 horas . .
- 3.^a serie 3 horas

De modo, pues, que cada líquido empleado, agua destilada, etc., soluciones salinas, era motivo para obtener seis series, tres en frío y tres en caliente, que daban cada una un dato, que reunido de á tres respectivamente, eran el punto de partida para la construcción de las curvas gráficas.

Volumen de líquido.—Fijé el volumen de líquido á emplear en 70 cc. considerándolo cantidad suficiente, para verificar todas las operaciones de ensayo, y además contar con 50 cc. que los emplearía para obtener los residuos correspondientes á cada vaso, después del ataque.

Ahora bien, el volumen no sólo debía ser exacto, sino que debía ser constante, pues la menor variación de concentración aparejaba un error considerable, desde que he empleado como medio de medida, la resistividad eléctrica que ofrecían los diferentes líquidos después de cada ataque.

Por éso, empleaba vasos tarados, á cuyo peso, le sumaba los 70 gramos que correspondían á igual cantidad de centímetros cúbicos de agua, y con balanza obtenía el peso del total, que debía mantener, hasta el fin de cada ensayo.

De modo, que para cada vaso, debía establecer el peso antes y después de la operación, lo mismo que pesar, con cuidado cada lámina también antes y después del ataque.

Cuando en lugar de agua, eran soluciones salinas, el volumen lo restablecía empleando agua de la misma, que

sirvió para preparar la solución, pues los *resultados son completamente inservibles*, cuando *no se usa la misma muestra para todos los ensayos que han de realizarse*.

Los ensayos, efectuados con distinta agua, aunque toda era, *redestilada*, no tuvieron ningún valor, y fueron causa de un buen retraso en el trabajo.

Por lo tanto es necesario, *conservar en un vaso de la misma marca que los demás, el agua para completar volúmenes*.

LÍQUIDOS EMPLEADOS

Agua. — El agua, tal como la he empleado, no puedo considerarla, como el cuerpo químico H_2O , sino como una compuesto formado por la mezcla de agua, teniendo en solución cantidades considerables de oxígeno y anhídrico carbónico.

De modo, pues, que en absoluto, no he trabajado con agua pura, sino con una solución de agua, anhídrico carbónico y oxígeno.

Y efectivamente, ya he tenido oportunidad en hacer notar la influencia poderosa de estos dos gases, cuando se encuentran en el agua, y en contacto con los diferentes metales.

Sin embargo, como agua pura, se entiende agua destilada, puedo perfectamente tomarla como tal, y ajustar mi trabajo á sus condiciones.

Podría haber empleado simplemente agua destilada ó teniendo la precaución de efectuar el destilado en presencia de permanganato potásico, para destruir y oxidar materias extrañas; pero he preferido para mayor segu-

ridad usar agua bi-destilada, redestilando; ya una primeramente destilada, y recogiendo el producto intermedio entre el de cabeza y el de cola.

La conservación, la hice en damajuanas de vidrio perfectamente limpias y para evitar el error, que pudiera provenir de la solubilidad de ese vidrio es importante, *iniciar los ataques todos con la misma muestra, y en el mismo momento.*

SOLUCIONES SALINAS

Fueron preparadas con substancias perfectamente puras, y anhidras, empleando el agua anteriormente destilada, y operando directamente por pesadas, no haciendo diluciones, á fin de disminuir la acumulación de errores.

La balanza empleada, para todas las pesadas de este trabajo es una balanza Collot, al décimo de milígramo, provista de una excelente caja de pesas.

A fin de colocarme en la condición más general de trabajo, he empleado soluciones calculadas en gramos equivalentes, en lugar de emplear cantidades por ciento; siendo éstas las que en consecuencia utilizo:

Solución	N/10	de NaCl
›	N/20	› ›
›	N/40	› ›
›	N/10	› Na_2CO_3
›	N/10	› Na_2SO_4
›	N/10	› NaCl y Na_2CO_3 en partes iguales
›	N/10	› NaCl y Na_2SO_4 en partes iguales
›	N/10	› NaCl, Na_2CO_3 y Na_2SO_4 ›

Como se notará empleo solamente sales de sodio, y ello responde á dos causas: primero, que las sales de sodio son las más comunes en la naturaleza, y por lo tanto las conclusiones á que llegue, serán más utilizables, desde que, las aguas de la industria están cargadas de estas sales; y segundo, por que cuanto más compleja es la solución de ataque, tanto más complejo será á su vez, el ión que se forme con cada uno de los metales.

El haber elegido soluciones valoradas responde á colocarme, dentro de lo posible, en las condiciones de las aguas naturales, y por éso justamente he practicado los ensayos, con un líquido, en que se encontraban presentes cloruros, carbonatos y sulfatos, como también anhídrido carbónico y oxígeno disueltos, y el todo puestos en unión por el medio corroyente del agua.

Ahora, cabe preguntar ¿la acción de esos líquidos no dan origen á soluciones dobles, que varían los resultados? ¿El tiempo que tardan en formarse es corto ó largo? Porque entonces los resultados serían distintos según la época del ataque.

En primer lugar, si el cristal mixto se forma, tanto lo hará en este caso, cuanto en las aguas comunes, de manera que los resultados serán del mismo valor práctico. Que la solución doble se forma, es muy probable, pero el tiempo de formación es instantáneo, pues la resistencia eléctrica, después de un momento de mezclas queda constante, demostrando la estabilidad del compuesto que se ha formado.

Además, el valor numérico de la resistencia es siempre análogo al de otras soluciones que tengan disueltos el mismo peso equivalente.

Si se tratara de soluciones de iones monovalentes, el

valor de la resistencia debiera ser igual, en todas las soluciones; pero como intervienen iones mezclados los datos no son sino análogos:

NaCl N/10	$0,11 \times 100 = 11$	Ohms Vaso α
Na ₂ CO ₃ N/10	$0,162 \times 100 = 16,2$	› ›
Na ₂ SO ₄ N/10	$0,135 \times 100 = 13,5$	› ›
Na Cl + Na ₂ SO ₄ N/10	$0,125 \times 100 = 12,5$	› ›
Na Cl + Na ₂ CO ₃ N/10	$0,133 \times 100 = 13,3$	› ›
NaCl + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SO ₄ N/10	$0,133 \times 100 = 13,3$	› ›

Por lo tanto, aun en el caso de la formación de sales dobles en solución los resultados serían perfectamente comparables á los de aguas comunes, porque su formación sería muy rápida.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA DEL AGUA DESTILADA

Ya he mencionado anteriormente las condiciones en que obtuve el agua destilada; consignaré ahora algunos datos experimentales, estableciendo al mismo tiempo una comparación de mis resultados con los de especialistas de la más alta autoridad.

Como se verá los resultados son completamente discordantes, las resistencias varían de un modo extraño, de tal modo que no es posible establecer relaciones numéricas con los datos de diferentes autores; solamente son comparables los resultados de operaciones correspondientes á una misma muestra de agua destilada.

Aguas destiladas distintas, sensiblemente en las mismas condiciones, dan resultados de resistibilidad comple-

tamente variables, habiéndome visto en la necesidad de preparar una sola muestra de agua para poder relacionar mis propios datos. Las diferencias son perfectamente explicables, pues la cantidad más ó menos grande que de anhídrido carbónico y oxígeno, pueden disolverse, constituyen una gran causa de variación, lo mismo que la diferente cantidad de metal que puede esa agua disolver al pasar por el serpentín; máxime si se considera que la composición de cada uno es distinta á la de los demás.

(1) RESISTENCIA ELÉCTRICA DEL AGUA DESTILADA

19175	Agua destilada	Kocppe
94339	»	» Kohlrausch
109000	»	» comercial Negreanu
152000	»	» Laboratorio »
251190	»	» (De mis experimentos)
24846210	»	» Kohlrausch y Heydeveille
22197552	»	» » » »
442908	»	» de deshielo »
57000	»	» » nieve Negreanu

(2) CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA DEL AGUA DESTILADA

$K = 0,000395 \quad 10^{-6}$ (De mis experimentos)

$K = 0,0382 \quad 10^{-6}$ Kohlrausch y Heydeveille

El último de los datos, ha sido, verificado tomando

(1) NEGREANÚ D. *La resistivité électrique considerée comme élément de différentiation des eaux potables en Bull. Soc. de Sciétiú Bucurexi*, xv, N.º 5 y 6.

(2) NERNST. *Chimie Minerale*, II 90, 1912, París.

una cantidad de agua recientemente destilada en el vacío, y que se recibía directamente en el vaso de resistencia.

PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA ESPECÍFICA

El puente (fig. 1) deduce directamente por medio de una escala especial la resistencia de Ohms, obtenida del producto entre la división de la regla y el número de la resistencia.

Cuando se emplean electrodos de 1 cm², y colocados á 1 cm. de distancia, el puente da entonces la resistencia.

Pero el vaso que me servía en las experiencias, cuya figura va indicada á continuación, no me permitió determinar directamente la resistencia específica, pues se trataba de electrodos circulares de 4 cm. de diámetro y colocados á 1,5 cm. de distancia, de tal modo que en mis lecturas, no registraba aquella resistencia, sino la producía el cilindro líquido comprendido entre esos electrodos, por lo tanto y recordando que la resistencia es directamente proporcional á la longitud é inversa de la superficie de acuerdo (1) con:

$$R = S \frac{l}{q}$$

En donde S representa la resistencia específica, he deducido mis datos valiéndome de

$$S = R \frac{q}{l}$$

(1) KOHLRAUSCH F. *Guide de physique pratique*, 222, 1886, París.

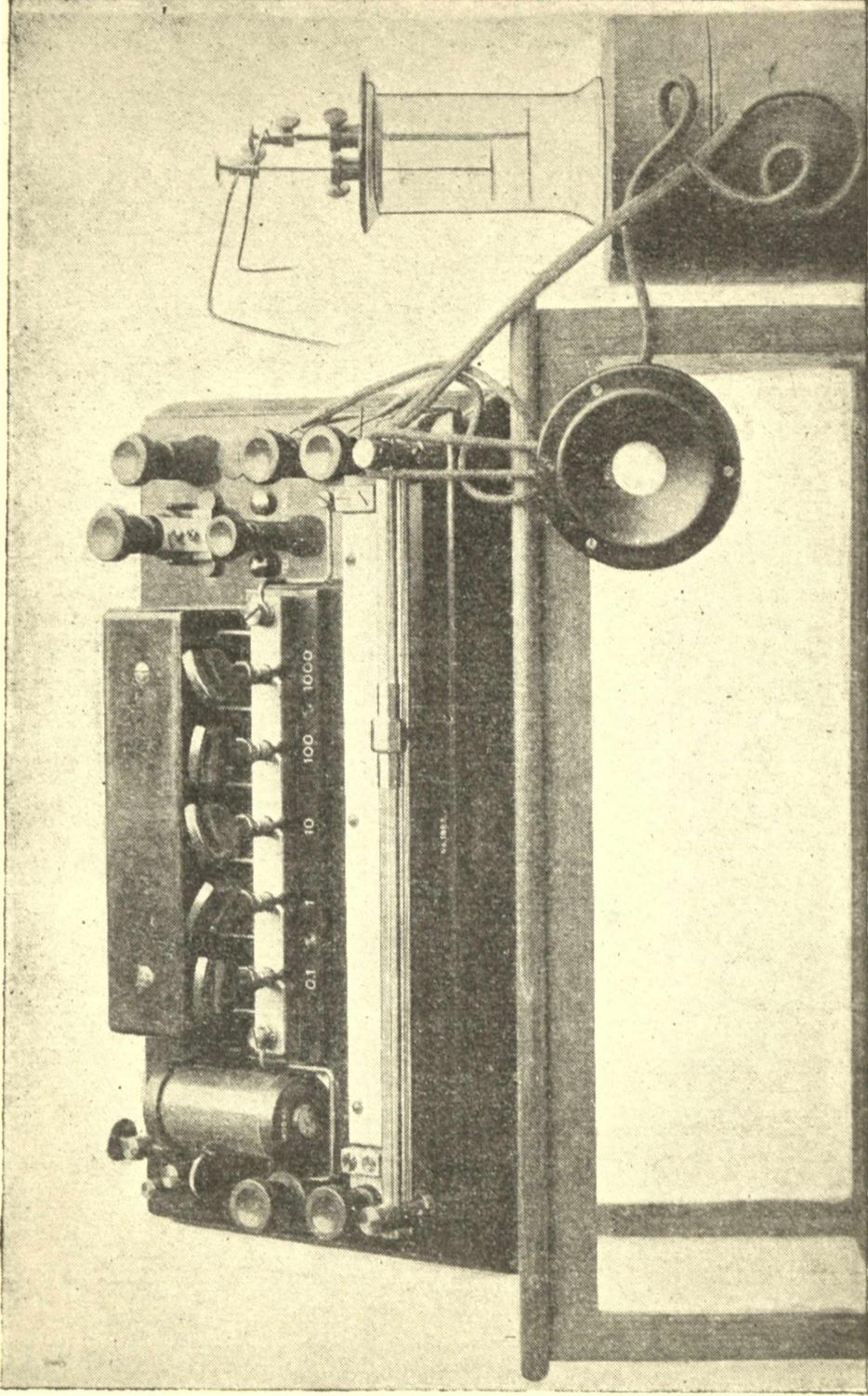


Fig. 1.--Aparato usado para medir la resistencia eléctrica de los diferentes ataques.
Fot. del Profesor Carlos Bruch.

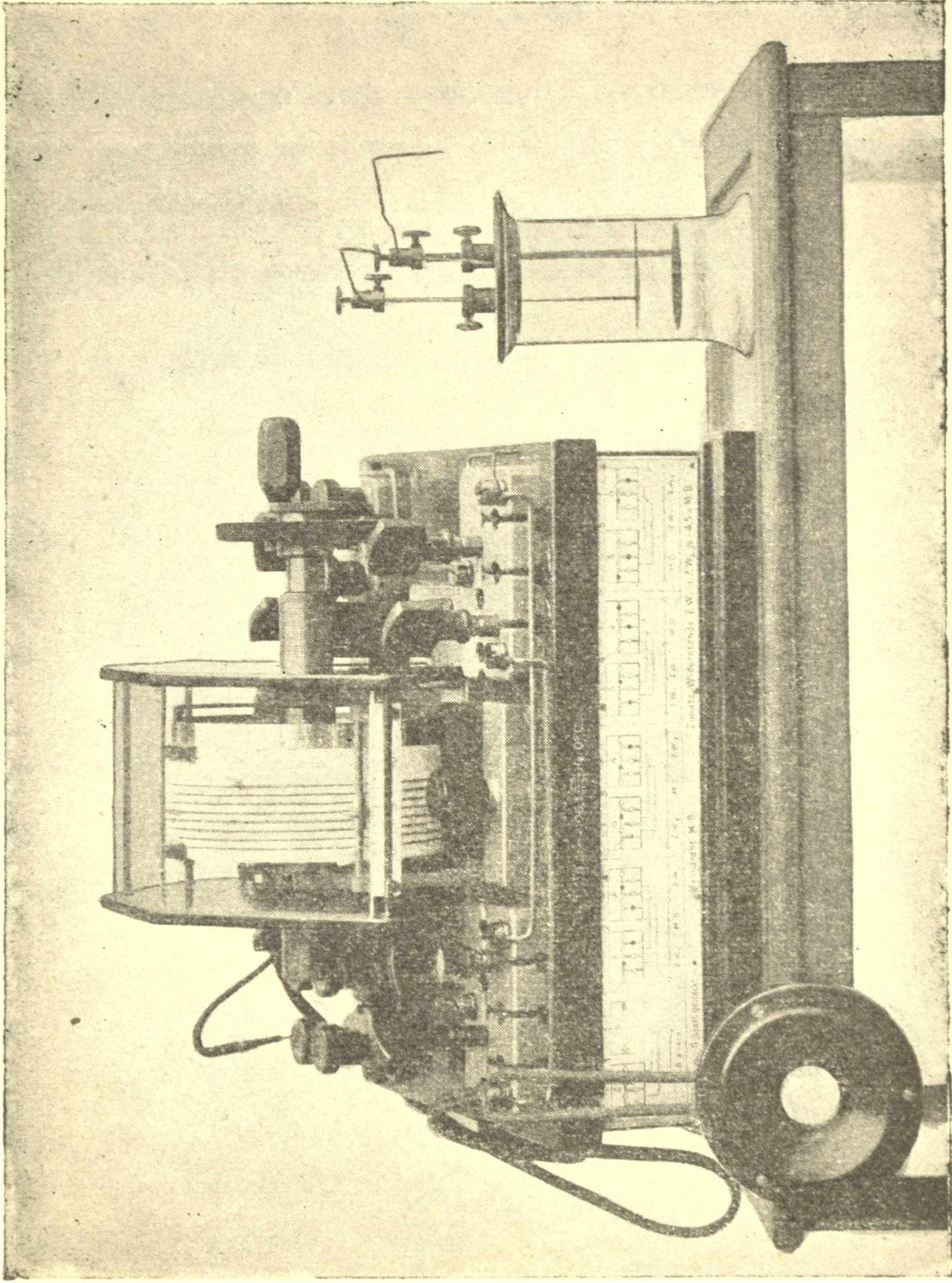


Fig. 2.—Aparato de comprobación de las medidas anteriores.
Fot. del Prof. Carlos Bruch

pero el factor $\frac{q}{l}$ en mi electrodo es una constante desde que la superficie es de por sí invariable, y la longitud permaneció constante para todas las experiencias.

$$\frac{q}{l} = 8,3733$$

Multiplicando pues la resistencia encontrada en el puente por ese factor se tiene la resistencia específica del electrolito ensayado.

Resistencia específica de NaCl 5 % 16, 4.

R en el puente 1,8

$$S = 1,8 \times 8,3733 = 15,07$$

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{15,07} = 0,066 \text{ cm}^2 \times \text{cm.}$$

ó bien, 0,0000066 mm² × metro.

(1) 0,0000063 mm² × metro.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA EN OHMS MM.₂ × METRO

NaCl	N/10 á 16°4	= 0,000001000	ω
NaCl	N/20	» = 0,000000531	»
NaCl	N/40	» = 0,000000276	»
Na ₂ CO ₃	N/10	» = 0,000000733	»
Na ₂ SO ₄	N/10	» = 0,000000876	»
NaCl + Na ₂ CO ₃	N/10	» = 0,000000889	»
NaCl + Na ₂ SO ₄	N/10	» = 0,000000950	»
NaCl + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SO ₄	»	= 0,000000879	»

(1) KOHLRAUSCH F. *Guide de physique pratique*, 222, 1886, París.

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE LOS VASOS

Con NaCl sol. sat. 26,4 ‰

$$T = 16,4.$$

$$R = 0,61 \text{ Ohms.}$$

$$C = KR$$

$$(1) \quad K = 0,00002015 + 0,00000045 (t - 18)$$

$$K = 0,00001943$$

$$0,00001943 \times 0,61 = 0,0000118523$$

$$C = 0,00001185$$

Con MgSO₄ (anhidro) sol. sat.

$$t = 16,4$$

$$R = 2,64$$

$$C = KR$$

$$K = 0,00000460 + 0,00000012 (16,4 - 18)$$

$$K = 0,000004508$$

$$0,000004508 \times 2,64 = 0,00001190.$$

$$C = 0,00001190$$

Valor medio:

$$C = 0,000011875.$$

(1) KOHLRAUSCH F. *Guide de Physique Pratique*, v, 266, 1886.

OBSERVACIÓN Y MARCHA DE LOS TRABAJOS EN FRÍO

Iniciados los ataques cada cual tenía una forma especial de manifestarse.

Los del plomo eran sumamente característicos desde un principio: se notaba una opalescencia que aumentando convertíase á las dos horas, en un precipitado blanco sumamente fino el cual al cabo de los diez días y siguiendo proporcional al tiempo de ataque formaba un voluminoso precipitado, constituido por agujas sedosas, muy refringentes comunicando al líquido un hermoso aspecto aterciopelado.

La lámina que al principio era brillante por la forma de limpieza y por el pulimento, se cubría de una capa blanca más ó menos espesa, según la duración del ataque, al mismo tiempo que perdía de peso como se ve examinando el cuadro adjunto. Esa disminución que era proporcional al tiempo demuestra por lo pronto, una rápida acción del líquido sobre el metal.

Al microscopio fueron examinadas por medio de un aparato iluminador especial de Leitz, construido para las investigaciones metalográficas.

Como en estas observaciones se necesita una luz muy intensa y que pueda ser manejada á voluntad dada la forma del aparato iluminador, me servía de una lámpara Nernst cuya luz era suficiente en la generalidad de los casos, utilizando para aquellas láminas cubiertas por concreciones demasiado espesas ó por corrosiones muy profundas de una pequeña lámpara de arco.

Para el plomo, el aspecto de la capa blanquecina que lo cubría era igual al precipitado del líquido pues las

mismas agujas exagonales con el mismo aspecto irisaban la superficie del metal; además en las láminas que permanecieron mucho tiempo en el ataque, pude comprobar, una corrosión irregular en los bordes, que al principio eran perfectamente rectos; y, que después mostraban una curva hacia en interior bien marcada.

El precipitado de los vasos fué ensayado para determinar cual era su composición, obteniendo como resultado ser un carbonato básico de plomo; lo mismo que eran carbonatos básicos todos los de los otros metales.

La plata conservó en todas las series su carácter de metal noble, las láminas aun después de un mes, no presentaban variaciones, no había precipitado, no se despulía su superficie y solamente en algunos casos una pequeña variación de peso indicaba un ligero ataque.

Por el contrario, el hierro convertía al líquido en tal forma que en el fondo del vaso se formaba un precipitado tan voluminoso, cual si fuera un limo dejado por sedimentación de los productos de descomposición de la lámina misma. Estaba formado por una masa amarillenta, tenue, de aspecto coposo, que examinada al microscopio resultó ser amorfa, heterogénea, con algunos cristales aciculares de color negro. La lámina sumamente corroída, con bordes desfigurados y una variación muy notable en su peso, indicaba lo profundo del ataque.

En cuanto al cobre y al estaño no había variación visible: los metales conservaban su brillo durante todo el ataque; y solo puede notar una pérdida de maleabilidad en las láminas de estaño que después de un mes se hacían más difíciles de doblar, produciendo durante la operación un pequeño crujido, como si hubiera una variación molecular.

En el acero aparecen los mismos fenómenos que en el hierro; solamente el color del precipitado variaba, siendo un poco más obscuro que en el caso anterior quizá porque el carburo que interviene en la mezcla sólida quedará en libertad por la corrosión.

En el cinc, el fenómeno era curioso; se formaba un precipitado blanco, coposo, amorfo de hidro-carbonato, y lo extraño era que en las láminas aparecían especies de lágrimas cuyos bordes estaban formados por un espesamiento del precipitado mismo, conteniendo una masa gelatinosa que luego al desprenderse formaba el precipitado.

Una vez limpia, la observación microscópica revelaba la formación de vacuolas, algunas veces tan profundas que hasta se distinguían á simple vista. Ha sido el metal que presentó una forma de ataque más típico y el que dió la mayor curva de solubilidad.

ENSAYO DE LOS PRECIPITADOS

Naturalmente era indispensable conocer cual era la composición de esos precipitados, desde que de su constitución dependía la marcha ulterior del trabajo pues según cual fuese el catión y el anión que entraban en su formación era ó no posible admitir un estado de solubilidad iónico de los diferentes metales.

Lo hice del modo siguiente: recogía sobre filtro el precipitado de los ataques no lavados para no alterarlo en nada, tampoco secaba á la estufa sino al aire; y, á la misma temperatura en que se verificó el ataque producía la descomposición transportándolo á un aparato, en el

cual una corriente de aire seco y privado de anhídrido carbónico, arrastraba á un pequeño frasco conteniendo una solución bien límpida de hidrato de bario, los gases que se desprendían del pequeño balón en que trataba el precipitado con ácido sulfúrico.

Al poco tiempo, ya sea en frío ó caliente, un burbujeo regular estaba indicando la presencia de carbonatos, cuyo anhídrido era arrastrado por la corriente de aire que lo atravesaba y que concluía por precipitar á una solución muy pura de barita cáustica, conservada ex-profeso, y en la cual notaba la presencia del gas arrastrado. Estaba seguro que en el enturbamiento no había causa de error por el anhídrido carbónico del aire, porque este antes de pasar al balón, burbujeaba por dos frascos lavadores de la misma solución, en donde tenía que depositarse lo poco que pasara.

Además, el frasco, propio de la experiencia, estaba provisto tanto en el tubo de entrada como en el de desprendimiento de sus correspondientes llaves de vidrio que lo aislaban en cualquier momento del medio exterior.

Lo mismo el frasco en que se conservaba el agua de barita, estaba cuidadosamente cerrado, y para evitar el tener que abrirlo, le coloqué un pequeño sifón con el cual podría usar el reactivo sin introducir en la botella, pipetas, etc., que pudieran ponerla en contacto con el aire, el cual entraba al frasco atravesando una columna de regular espesor de hidrato potásico, al 33 o/o con lo cual quedaba aislado por completo.

RESIDUOS

Con el objeto de poder establecer relaciones de exactitud y comparabilidad, resolví proceder á la evaporación

de los líquidos obtenidos, lo que verifiqué valiéndome de cápsulas de platino, de fondo chato, y evaporando 50 cc. de líquido desprovisto por filtración del precipitado.

Una vez seco el residuo y después de mantenerlo en la estufa á 100-110°, por espacio de dos horas, lo pesaba rápidamente en una balanza de precisión de Collot provista de amortizadores de Curie.

Sin embargo, examinando el cuadro que va á continuación se observarán pequeñas variaciones en la cuarta cifra decimal, error que puede provenir:

50 cc. de líquido, dan como residuo, en gramos				
Metal	10 días	20	30	Término medio 20 días
Pb.....	0,00015	0,0004	0,0003	0,00028
Ag.....	0,0015	0,0004	0,0005	0,00050
Fe.....	0,0009	0,00075	0,0009	0,00085
Cu.....	0,0005	0,00095	0,0008	0,00075
Sn.....	0,00025	0,0007	0,0004	0,00045
Zn.....	0,0008	0,00045	0,0004	0,00055
Acero...	0,0006	0,0005	0,00045	0,00051

1.º Peso considerable en el platillo de la balanza (pues las cápsulas pesaban más de cuarenta y siete gramos) y por consiguiente desplazaban el cero de la misma.

2.º Imposibilidad de mantener la tara constante, en cápsulas sometidas á limpieza tan minuciosa, no obstante el cuidado en el lavaje, y de las repetidas taras obtenidas.

3.º La no completa seguridad de que el grado de humedad en los residuos fuera igual en todos, y éste es el

punto capital, en lo que se refiere á comparabilidad absoluta.

Pero esta comparación puede hacerse, operando con el término medio de las operaciones repetidas, y así puede establecer las relaciones que existen no sólo entre metal y metal, sino también la que pudiera existir entre residuos de los mismos líquidos á través de distintas series.

Comparando estos datos con los de la conductibilidad específica, se nota cierta discordancia, pues el hierro, que es el que presenta mayor residuo, da una curva de solubilidad inferior á las del cinc y del cobre, para los cuales el peso es menor.

Sin embargo estos datos no deben desecharse, por cuanto el estado de disociación electrolítica del líquido resultante del hierro con el agua, pudiera ser menor en relación al producido por el cinc y el cobre, lo que explicaría por que las curvas son opuestas á los residuos.

En cambio en el plomo, no obstante ser el menos disuelto resultaría el más disociado, pues su curva de solubilidad se eleva en la proporción distinta al peso de ese residuo.

Se comprende que en todos estos cálculos, he deducido lo que corresponde á la solubilidad del vidrio, de modo que el residuo obtenido por el ensayo en blanco, no interviene en estas consideraciones, solamente la cifra escrita representa, el probable peso de la cantidad de metal disuelto.

Es en estas condiciones donde se pueden apreciar las ventajas del método de resistividad eléctrica, pues cuando la balanza no alcanza, las conductibilidades se aprecian, de manera que los defectos de experiencia, donde la precaución es siempre poca, quedan sensiblemente

aminorados, á tal punto de dar curvas de solubilidad fáciles de comparar.

En los ataques hechos á la ebullición, he juzgado poco importante obtener los residuos, desde que la duración máxima era tres horas, y los líquidos no tuvieron caracteres que evidenciaran la probabilidad de obtener un peso apreciable.

Además el cuadro presentado es suficiente para relacionar las curvas con los residuos, y como lo que yo en primer término perseguía eran esas curvas de solubilidad, no me detuve á obtener datos que si bien pudieran haber sido interesantes, no conducían al fin primordial de mi trabajo.

PÉRDIDA POR CORROSIÓN

Tampoco la pérdida de peso en las láminas indica un estado de solubilidad propiamente dicho sino que pone de manifiesto un estado de corrosión, de desgaste, por efectos de agentes reunidos, pero no la solubilidad tal como se entiende.

Sin embargo, el plomo, muestra relación entre la cantidad que ha disminuido la lámina y la curva correspondiente, lo mismo que lo hace el cinc, pero la variación está en el hierro y el cobre, el primero por exceso, es decir, teniendo más corrosión que lo que corresponde á la curva, y el segundo por el caso contrario.

El cuadro á continuación ha sido obtenido, de la diferencia de pesada, entre el momento antes de empezar la serie y luego de terminada.

Las láminas como ya he dicho, eran todas iguales, en forma de paralelógramos, de dos centímetros de ancho, por cuatro de largo, lo que arroja una superficie de 16 centímetros cuadrados entre las dos caras; y he consignado los resultados en dos formas, para exponer el dato absoluto, y el dato es probable aplicación práctica.

He preferido expresar por metro cuadrado á fin de no emplear un número tan crecido en cifras decimales.

H₂O

Ataques en frío (18° — 22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T Horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0264	16,500	1	Pb	0,0038	2,370
20		0,0534	33,380	2		0,0050	3,110
30		0,1054	66,500	3		0,0062	3,870
10	Ag	0,0001	0,062	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0002	0,125	2		0,0000	0,000
30		0,0002	0,125	3		0,0000	0,000
10	Fe	0,0193	12,060	1	Fe	0,0003	0,187
20		0,0306	19,120	2		0,0003	0,187
30		0,0342	21,370	3		0,0003	0,187
10	Cu	0,0000	0,000	1	Cu	0,0001	0,062
20		0,0001	0,062	2		0,0002	0,125
30		0,0002	0,125	3		0,0002	0,125
10	Sn	0,0001	0,062	1	Sn	0,0002	0,125
20		0,0001	0,062	2		0,0002	0,125
30		0,0002	0,125	3		0,0002	0,125
10	Zn	0,0143	8,930	1	Zn	0,0004	0,250
20		0,0194	12,120	2		0,0004	0,250
30		0,0213	13,310	3		0,0004	0,250
10	Ac	0,0198	12,370	1	Ac	0,0002	0,125
20		0,0314	19,620	2		0,0002	0,125
30		0,0402	25,120	3		0,0003	0,187

RESULTADOS

Expuesto lo que antecede voy á considerar esos datos para llegar á la interpretación de los fenómenos, valiéndome:

1.º *Por el precipitado.*

He podido comprobar que por efecto de la duración y de los diferentes ataques, se forma por la acción entre los metales y el agua, un cuerpo complejo, que no es un precipitado puro al estado iónico, sino que el residuo, siendo una combinación, me coloca en situación difícil, al contestar en que forma se ha solubilizado el metal.

Por de pronto la acción del anhídrido carbónico que tan directamente interviene cuando está disuelto en el agua, comprueba una vez más que ejerce para los metales una destrucción notable, muy marcada, para el plomo, el hierro y el acero, menor para el cinc, cobre, estaño y plata.

Además el silicato que forma el vidrio, pudiera intervenir en la formación de sales aun más complejas; porque si bien las reacciones son difíciles, no por éso han de ser imposibles.

De manera que determinar la solubilidad de los metales al estado iónico, no me es posible, pero puedo asegurar una solubilización desde que las curvas gráficas y los cuadros de conductibilidad específica están evidenciando por su marcha ascendente lo exacto de la interpretación.

2.º *Por los cuadros de conductibilidades.*

Examinando el cuadro se verá que existe una casilla con la indicación H_2O , ó líquido con el cual quiero significar la diferente conductibilidad que adquiere este

líquido por el contacto más ó menos prolongado que tiene con el vidrio, de los vasos que han sido utilizados en los ataques.

De manera que al construir los gráficos, la curva colocada en el sitio más bajo es la que corresponde á la solubilidad del vidrio (marca R) en el agua destilada entre 18° y 22°; y todas las demás curvas están situadas por encima de ésta, porque además de la conductibilidad propia del metal, está incluida la del vidrio solubilizado.

Es esa la causa porque los resultados de las conductibilidades específicas en todas las series, y para todos los metales sean superiores, no sólo á la conductibilidad del agua á *tiempo cero*, es decir, en el momento de iniciar las experiencias, sino también á cualquier solubilidad del vidrio.

El examen de ese aumento en la conductibilidad específica *es la prueba más evidente* de que los metales se disuelven en el agua.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido de ataque H₂O, redestilada.

Temperatura de ataque 18° á 22°.

Conductibilidad específica 10 ¹² K. (ω mm ² × mt. l.)				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	395	395	395	395
10	848	520	433	1079
20	989	625	539	1187
30	1131	625	539	1187
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	H ₂ O
0	395	395	395	395
10	433	424	423	422
20	539	565	566	527
30	539	1649	678	527

$$K = \frac{10^{12}}{10^{12}} K$$

Nótese que la conductibilidad específica aumenta con el tiempo de ataque y que estos datos son los mismos que se consideran en las curvas.

H₂O

(18°-22°)

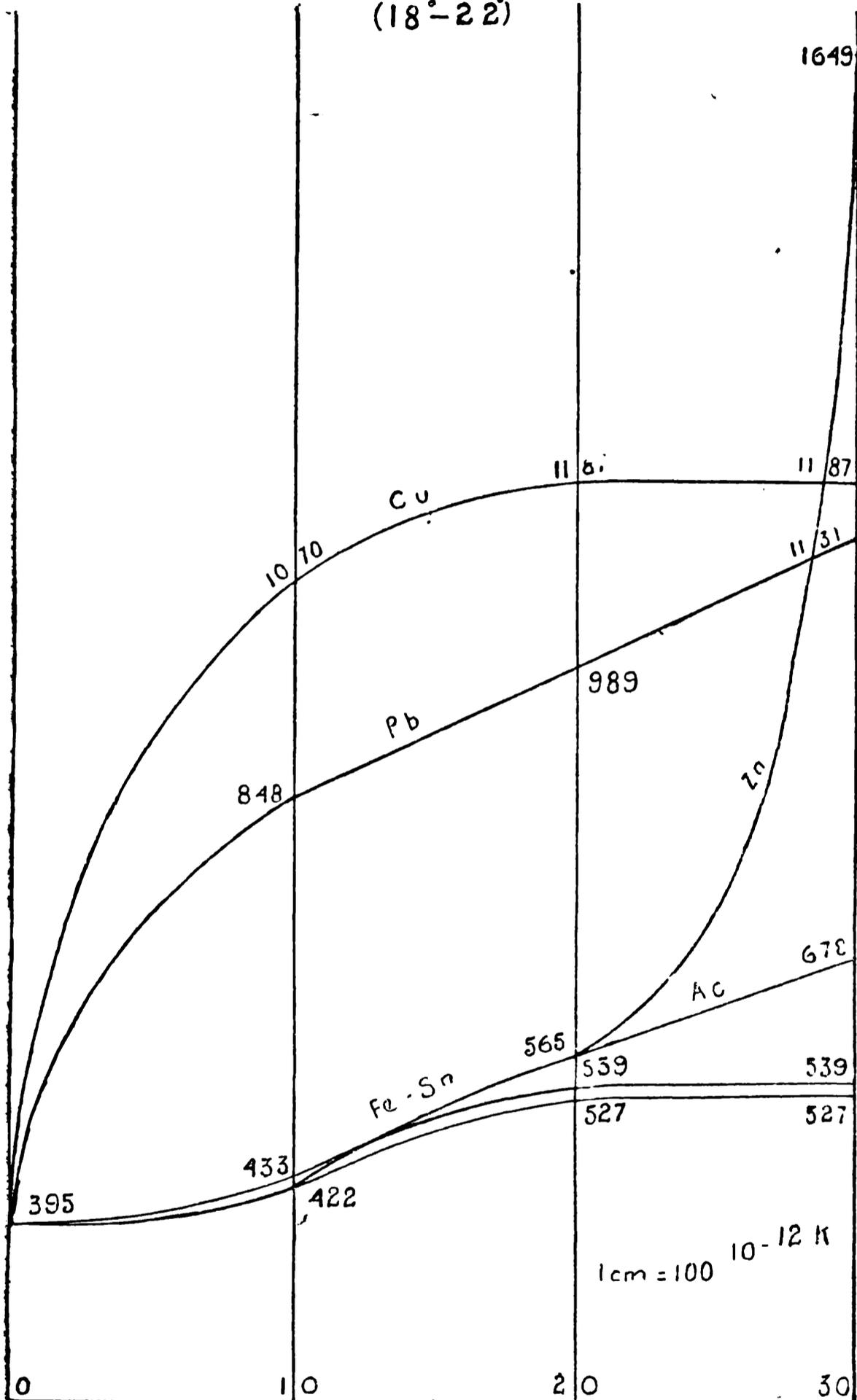


Fig. 3.—Resultados de los ataques con agua destilada, entre 18 y 22° C.

3.º Interpretación de las curvas de solubilidad.

Cada centímetro en el eje vertical corresponde á 0,000000000100 y contando la cantidad que media entre un punto cualquiera para un metal y el que corresponde al del agua, más el vidrio, se tiene una unidad relativa que sirve para considerar la relación de solubilidad entre los diferentes metales á contar desde la curva que expresa la conductibilidad del líquido en blanco.

Es interesante observar la característica que cada metal presenta en este gráfico.

El plomo es el que da la curva más regular, es decir, el que observa mayor proporcionalidad entre el tiempo transcurrido y la cantidad disuelta, luego le sigue el cobre, cuya solubilidad es rápida en el tiempo que transcurre entre los primeros diez días, pero luego aumenta despacio manteniéndose estacionaria después de los veinte.

El cinc tiene la curva más curiosa, hasta los veinte días, es poco pronunciada, luego se eleva de un modo asombroso alcanzando el punto superior en las curvas; pero el metal que más se disuelve es el plomo, porque la solubilidad es proporcional al tiempo, sin embargo en la serie que media en un mes el cobre ha sido el más soluble y el menos atacado.

El hierro y el acero que parecían tan solubles, cuando se observaban los ataques, quedan en sitio muy bajo aunque la disminución de peso en las láminas demuestre un estado de corrosión muy grande.

Por el contrario, el estaño y la plata son los que se mantienen más firmes, pues no presentan corrosión ni precipitado, ni disminución de peso, y el estaño ni curva de solubilidad apreciable.

Se ve también la curva que proporciona el vidrio por

la cual resulta que, la acción destructora cesa, ó por lo menos se hace inapreciable en corto espacio de tiempo.

En los ataques en caliente, las curvas están indicando más que la solubilidad de los metales, la solubilidad del vidrio, pues alcanza en todas las series una altura muy superior á la que tenía en los ensayos en frío; mientras que la de los metales se hacen poco distintos y sólo el estaño muestra la particularidad de ser el más soluble en agua caliente habiendo sido, casi insoluble en los primeros ensayos.

Sin embargo, en éstos como en todos los ataques á 100° la velocidad de ataque aumenta, las curvas no se confunden entre sí; aunque el tiempo máximo es de tres horas, (que relacionado con los treinta días de los ensayos en frío), demuestran que en relación en solubilidad es mayor en caliente que en frío. Por de pronto, eso era lo lógico, desde que es una de las relaciones entre la solubilidad y la temperatura.

ATAQUES Á LA EBULLICIÓN

Puedo decir que la velocidad de ataque en estas series es tan activa, que los ensayos á tres horas, pueden compararse con los de treinta días.

Los fenómenos que había observado en los ataques en frío, se repiten; los líquidos, si bien es cierto que no forman precipitados, adquieren coloraciones cuyo tono corresponde al de los primeros, y que va acentuándose de menos á más, según varíe el tiempo de ebullición.

Las láminas presentan los mismos fenómenos, naturalmente menos considerables, que los anteriores, y lo que

más llama la atención, es la rápida corrosión del vidrio. á esa temperatura.

Una dificultad que tuve que vencer, fué el estar seguro de que los corchos empleados para sostener el tubo refrigerante quedaban completamente agotados de las sustancias solubles que contenían, pues por pequeña que fuera la cantidad cedida, siempre era suficiente para alterar los resultados.

Recién después de sucesivos lavajes, en ácido clorhídrico diluido en caliente, y en frío, y otros en agua destilada, conseguía que la resistividad entre dos operaciones seguidas fuera constante para el mismo tiempo de ebullición.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA (K)

Líquido de ataque: H₂O redestilada.

Temperatura del ataque: 100°.

$$K = \frac{10^{11}}{10^{11}} K$$

Temperatura en el momento de la resistencia 16,4°.

Conductibilidad específica $10^{11} K$ en $\text{mm}^2 \times \text{mtr. 1}$				
Tiempo (en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	304	304	304	304
1	625	594	594	594
2	742	791	742	757
3	1033	1033	1033	1033
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	H ₂ O
0	304	304	304	304
1	659	704	594	579
2	879	847	742	742
3	1365	1131	1033	1033

H₂O

(100)

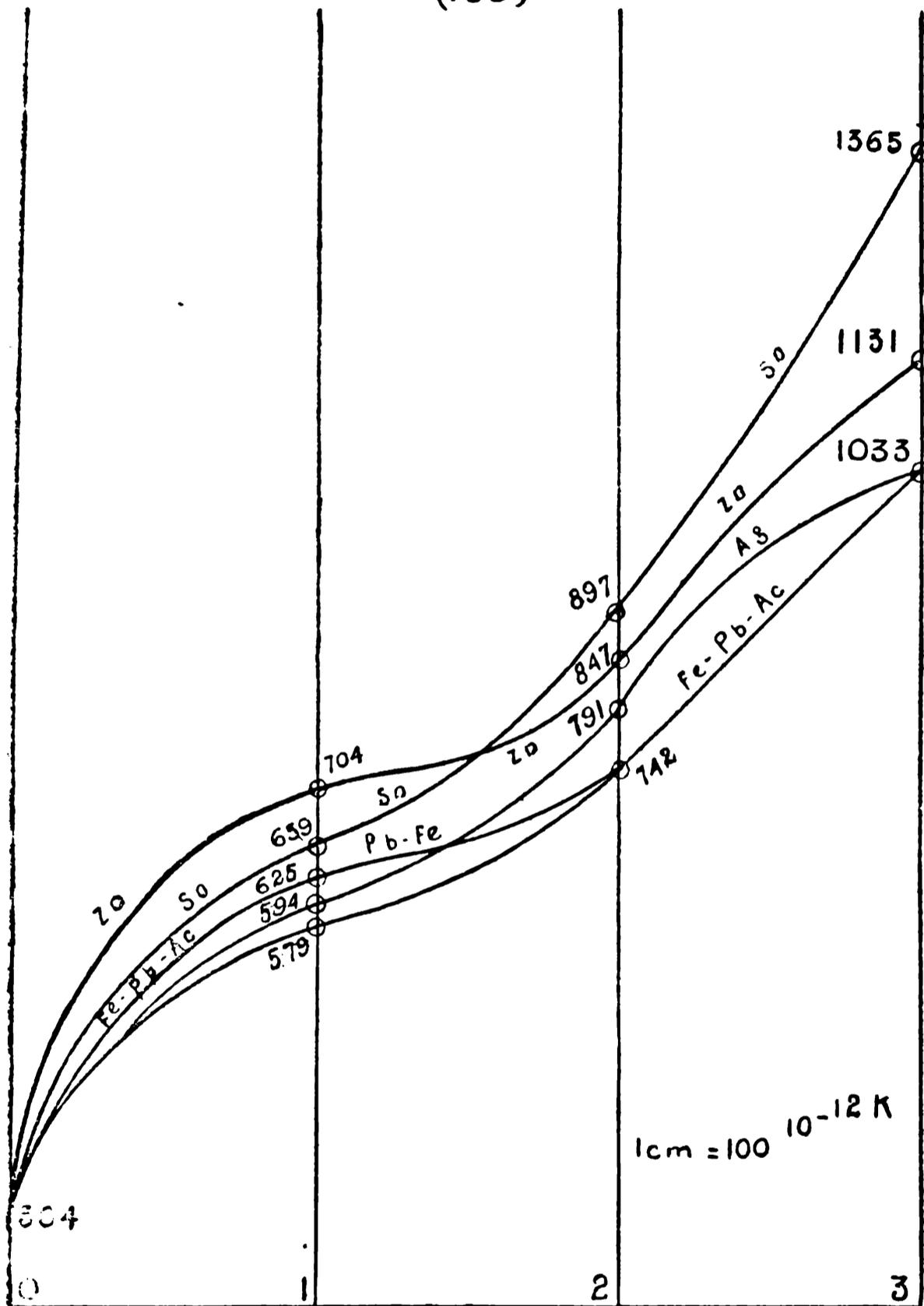


Fig. 4.—Ataques con agua destilada á la temperatura de ebullición.

ATAQUES CON NaCl

Las consideraciones que sugieren los ensayos en cloruro de sodio, son siempre similares, cualquiera que sea la concentración de los líquidos, variando sólo en intensidad según la cantidad de sal disuelta; y por ésto revisaré en un solo capítulo, los efectos de todas las soluciones sean N/10, N/20 ó N/40.

En general puedo decir que cuanto más diluido es un líquido, tanto más se parecen sus resultados á los que proporcionan el agua destilada, tanto los precipitados, como las pérdidas por corrosiones, y también las curvas de solubilidad, se parecen mejor á los del agua, cuanto más diluido es el líquido, por éso, el precipitado que el plomo da en la solución N/10, es sumamente poco, mientras que aumenta en las otras series, hasta que en la N/40 se forma en abundancia.

La corrosión es poca en la solución décimo normal, seguramente porque la concentración del líquido, da origen á un cloruro de plomo, que cubre á la lámina y la resguarda de un ataque ulterior, por ser un cuerpo insoluble en frío: pero, ese precipitado apenas visible en esa solución, aumenta y en la más diluida, se convierte en una masa blanca, formada por la reunión de cristales aciculares sedosos, que resultan bien parecidos á los que se formaban para el agua pura.

Para los demás metales no hay una variación sensible, y por no repetir los mismos considerandos, detallaré solamente aquellas soluciones que merezcan algún interés, y dejo que por los cuadros que acompañan á esta página se noten las pequeñas diferencias, que no figuran escritas.

El hierro y el acero producen en la solución normal décimo un precipitado amarillento rojizo, tan voluminoso que tuve que filtrar el líquido porque no era posible determinar la resistividad.

El cobre mostraba un precipitado verdoso, adherido fuertemente á las paredes del vaso, dando á la lámina un hermoso aspecto que fué el más agradable cuando en la solución normal vigésima, tenía aspecto atornasolado, mostrando al microscopio una capa discontinua de color rojo rubí, que en muchos puntos actuaba sobre la luz como si fueran cristales de óxido suproso.

La lámina de hierro en el mismo líquido revelaba un ataque muy irregular, muy intenso, tanto que se veían desigualmente repartidas, variedad de cavidades que dejaban al descubierto, partículas brillantes de distinto color, forma y estructura.

No obstante, el estaño formó, en la solución más concentrada, un precipitado blanco, no muy abundante, pero lo suficiente para manifestar un ataque que en otras soluciones no se producía y que marcaba á la lámina con rayas negruzcas, radiales, pero sinuosas, mucho más notables en la cara ventral que en la dorsal, como si se tratara de una acción similar á la que se conoce por lepra del estaño.

Las series á la ebullición, las considero del mismo modo como consideré las del agua destilada, deduciendo nuevamente que la elevación de temperatura favorece los ataques.

Los gráficos están contruidos en escala menor, que los anteriores, pues las curvas hubiesen resultado, demasiado amplias, sin embargo son comparables porque éstas son cien veces menores que aquellas.

A continuación de todos los gráficos correspondientes

al cloruro de sodio, he colocado reducida á la misma escala, algunas de las curvas obtenidas con el agua destilada, justamente para que sea fácil notar que, *la solubilidad es proporcional á la concentración del líquido.*

También la pérdida por corrosión es modificada por esa concentración; para el plomo la disminución es por metro cuadrado, y para un mes de tiempo 62 gramos para Cl N/10, 3,625 para NaCl N/20, 4,750 para ClNa N/40, es decir la corrosión aumenta con la dilución.

En cambio para el hierro sucede el caso contrario; la corrosión aumenta por la concentración de tal manera que en NaCl N/40 es á un mes y por metro cuadrado 25,500; en NaCl N/20, 27,125; y en NaCl N/10 27,500.

Las pérdidas por corrosión en los líquidos hirvientes siguen la misma forma, teniendo mayor pérdida cuando las láminas permanecen más tiempo en contacto con el líquido de ataque, sin embargo tanto en los ensayos en frío como en aquellos calientes no hay una proporcionalidad constante, bien definida, entre el tiempo de ataque y la concentración del líquido, con la pérdida de peso.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA (*K*)

Líquido NaCl N/10.

Ataques en frío 18° 22°.

Conductibilidad específica $10^9 K (\omega \text{ mm}^2 \times \text{mtr. l.}) \text{ t } 16^{\circ}_4$				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	1000	1000	1000	1000
10	1032	1014	1014	1027
20	1041	1032	1032	1050
30	1050	1032	1078	1099
95	1078	1078	1078	1109
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	NaCl N/10
0	1000	1000	1000	1000
10	1023	1014	1014	1006
20	1032	1032	1032	1014
30	1032	1050	1041	1032
95	1099	1099	1099	1078

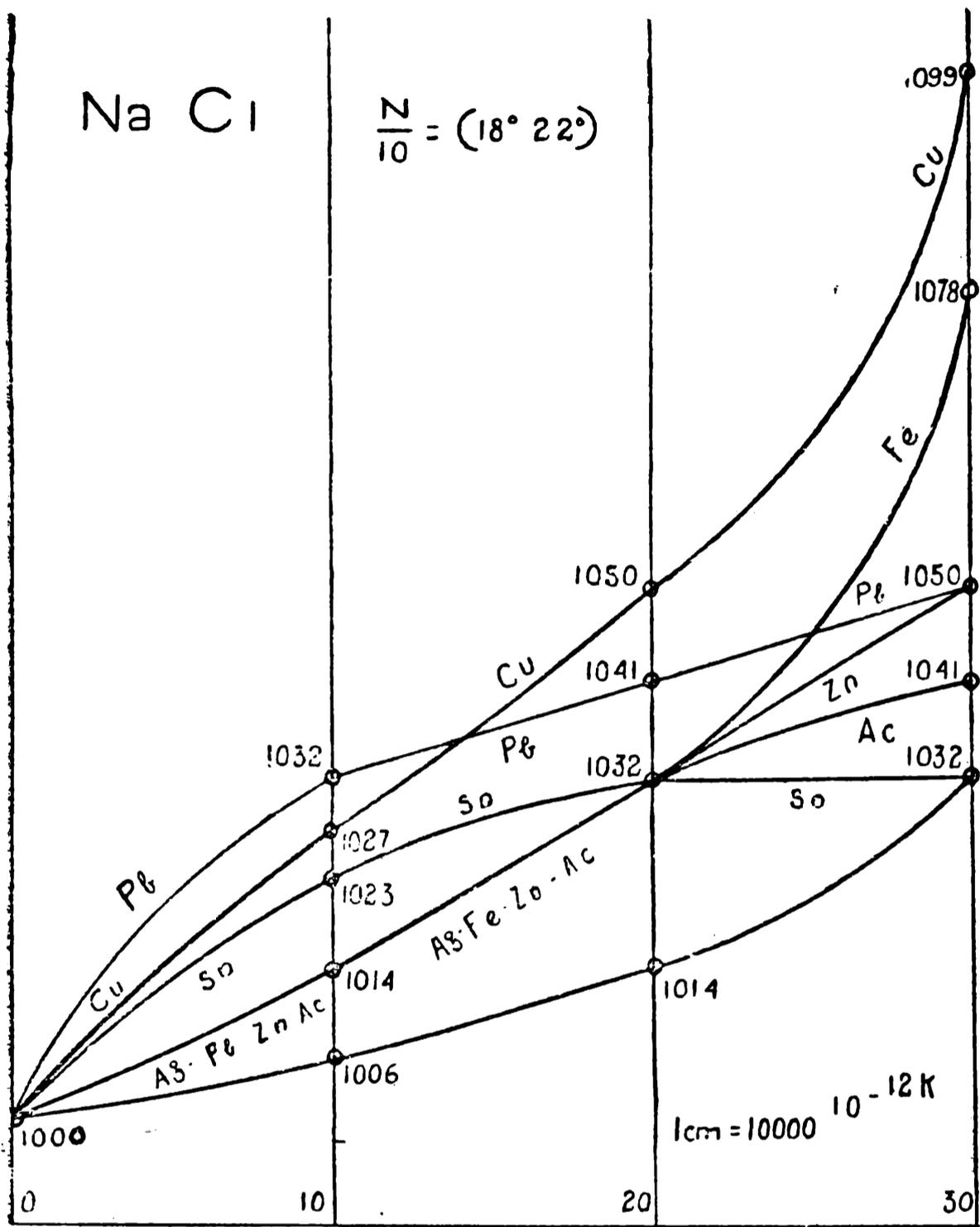


Fig. 5.—Diagrama correspondiente á los ataques con

NaCl $\frac{N}{10}$ entre 18 y 22° C.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl N/20.

Temperatura de ataque: 18° 22°.

$$K = \frac{M}{10^9}$$

Conductibilidad específica $10^9 K$ (ω mm ² × mtr. l.)				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	531	531	531	531
10	532	532	534	534
20	565	565	568	568
30	568	565	570	570
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	NaCl N/20
0	531	531	531	531
10	534	534	534	532
20	569	565	565	565
30	570	568	568	565

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl N/40.

Temperatura de ataque: 18° 22°.

Conductibilidad específica $10^9 K$ ($\text{mm}_3 \times \text{mtr. 1.}$)				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	276	276	276	276
10	282	276	279	279
20	282	282	283	281
30	282	282	287	283
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	NaCl N, 40
0	276	276	276	276
10	277	282	279	276
20	278	282	279	277
30	282	288	285	282

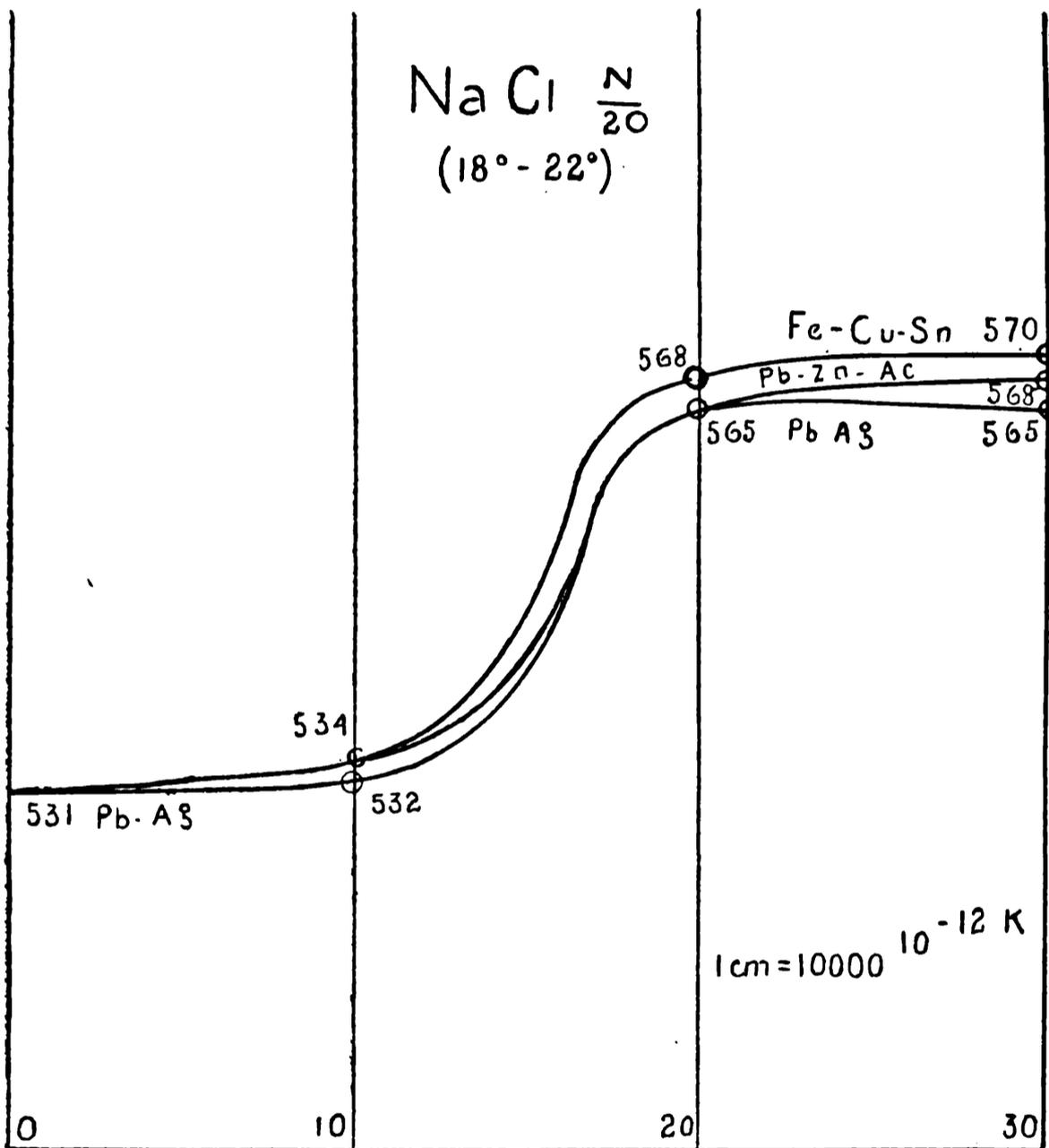


Fig. 6.—Resultados obtenidos con NaCl $\frac{N}{20}$ en frío.

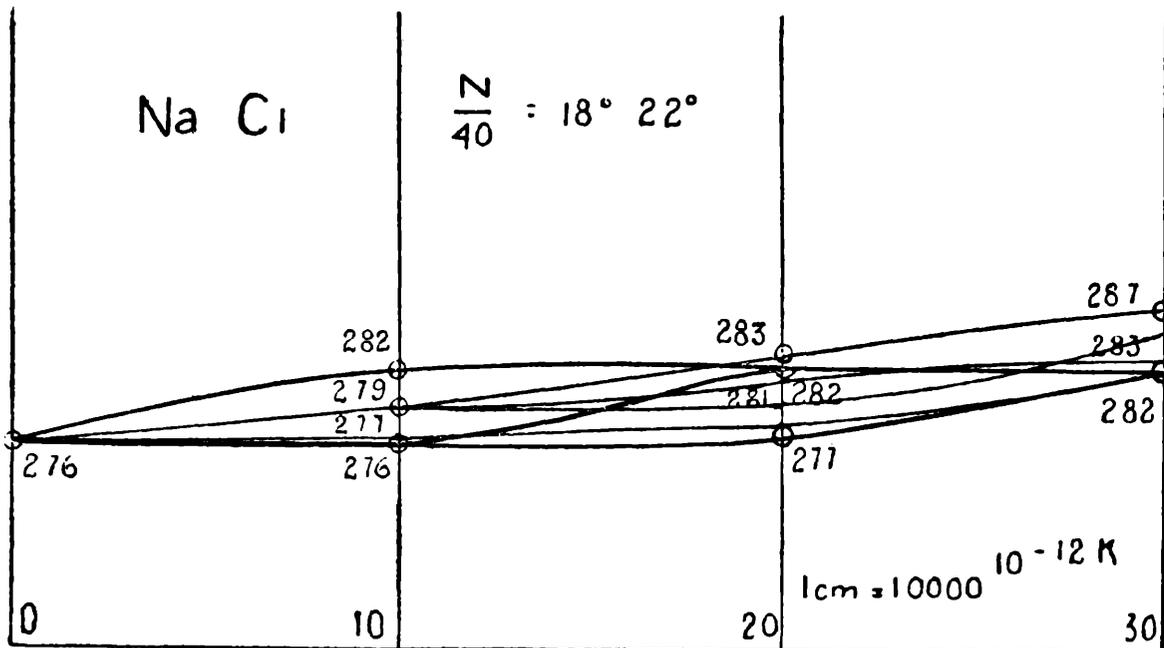


Fig. 7.—Ataques con $\text{NaCl} \frac{N}{40}$ en frío.

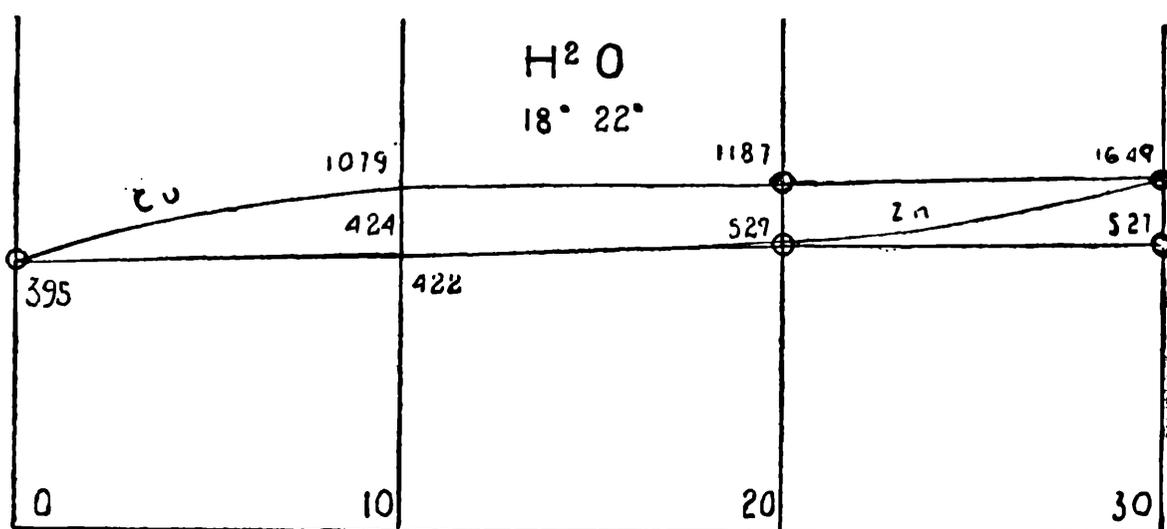


Fig. 8.—Resultados de los ataques con agua destilada, en frío reducidos á la escala adoptada para las soluciones salinas.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA (K)

Líquido: NaCl N/10.

Temperatura de ataque: 100°.

Temperatura en el vaso de resistencia 16,4°.

Conductibilidad específica = $10^9 K$ (en $\text{mm}^2 \times \text{mtr. l.}$)				
Tiempo en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	1000	1000	1000	1000
1	1055	1032	1032	1141
2	1059	1059	1099	1141
3	1078	1099	1141	1141
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	N ₂ Cl N/10
0	1000	1000	1000	1000
1	1050	1032	1032	1032
2	1059	1059	1099	1059
3	1059	1059	1109	1059

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl N/20.

Temperatura de ataque: 100°.

Conductibilidad específica en $10^9 K$ ($\text{mm}^2 \times \text{mtr. l.}$)				
Tiempo (en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	531	531	531	531
1	554	557	552	554
2	586	565	565	565
3	586	565	565	565
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	NaCl N/20
0	531	531	531	531
1	547	552	552	547
2	565	565	565	565
3	565	565	565	565

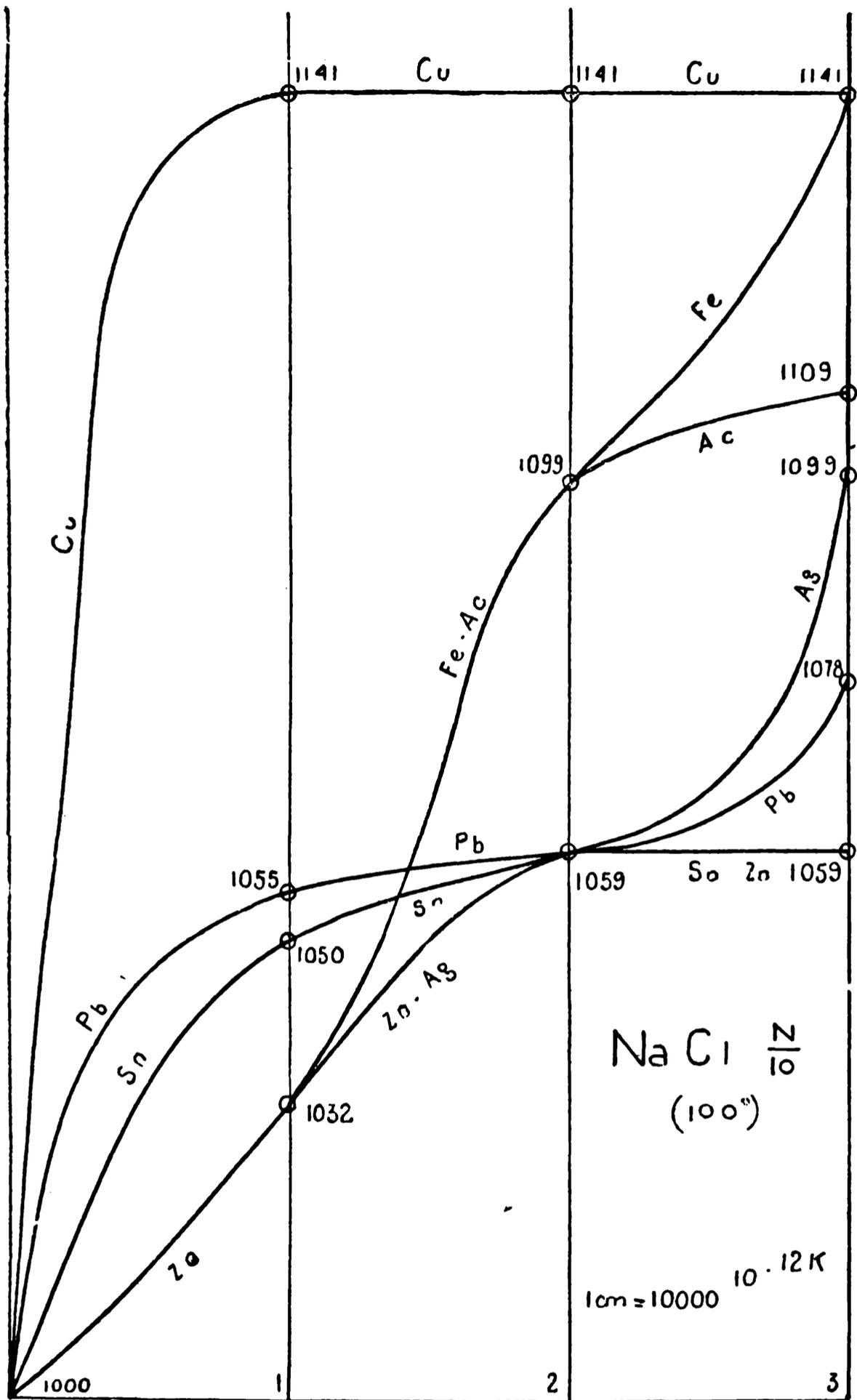


Fig. 9.—Diagrama correspondiente á los ataques con
 $\text{Na Cl } \frac{N}{10}$ á 100°C .

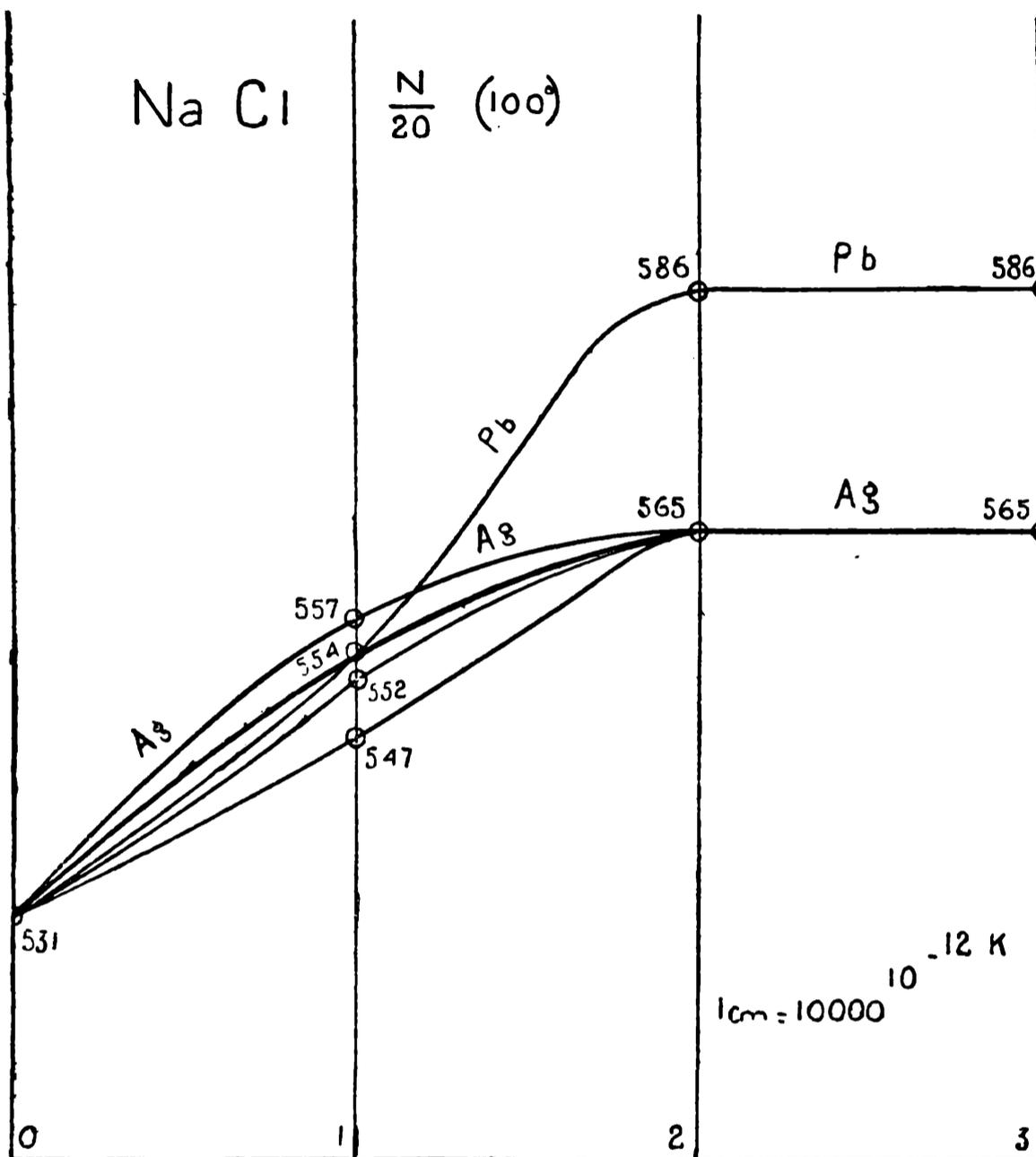


Fig. 10.—Resultados obtenidos con $\text{NaCl} \frac{N}{20}$ á 100°C .

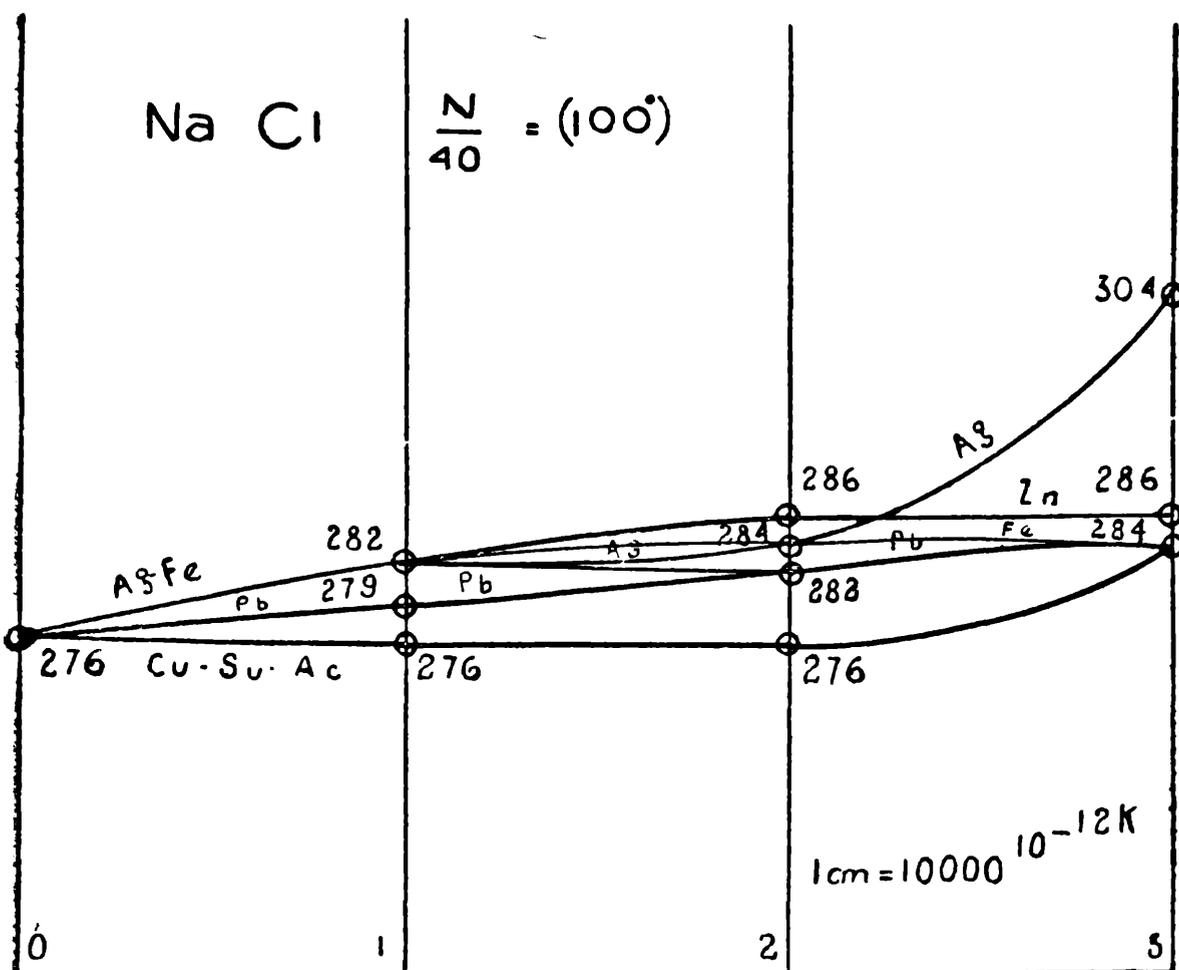


Fig. 11.—Ataques con NaCl $\frac{N}{40}$ á $100^\circ C$.

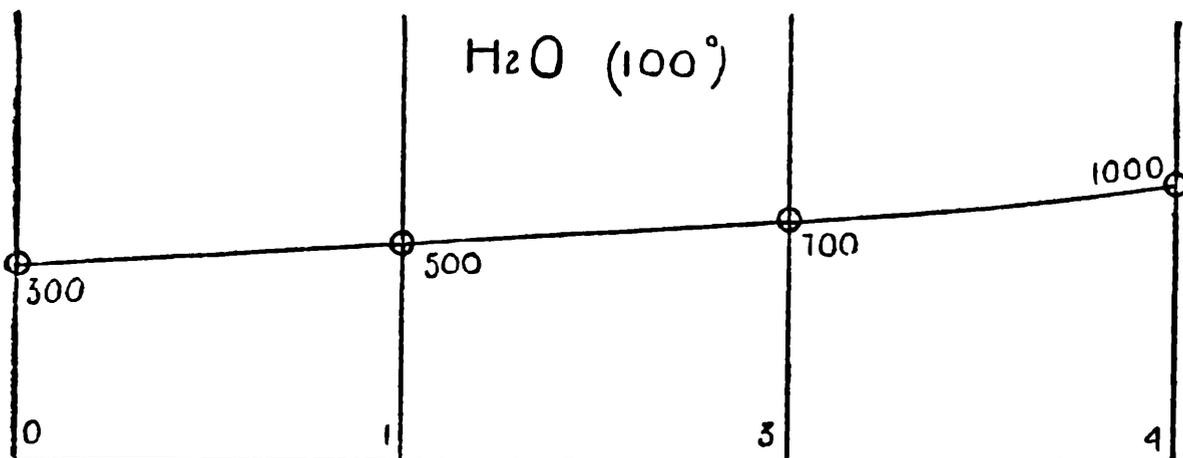


Fig. 12.—Ataques con agua destilada á $100^\circ C$ calculados como en el caso anterior.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl N/40.

Temperatura de ataque: 100° C.

Conductibilidad específica en $10^9 K$ ($\text{mm}^2 \times \text{mtr. l}$)				
Tiempo (en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	276	276	276	276
1	279	282	282	282
2	282	284	283	282
3	284	304	284	284
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	NaCl N/40
0	276	276	276	276
1	282	282	282	276
2	282	286	282	276
3	285	286	284	284

Na Cl N/10

Ataques en frío (18-22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T Horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0015	0,937	1	Pb	0,0018	1,125
20		0,0032	2,000	2		0,0018	1,125
30		0,0042	2,620	3		0,0018	1,125
10	Ag	0,0002	0,125	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0004	0,250
30		0,0000	0,000	3		0,0054	0,250
10	Fe	0,0102	6,375	1	Fe	0,0004	0,250
20		0,0268	16,750	2		0,0006	0,375
30		0,0444	27,500	3		0,0006	0,375
10	Cu	0,0002	0,125	1	Cu	0,0000	0,000
20		0,0006	0,375	2		0,0002	0,125
30		0,0006	0,375	3		0,0000	0,000
10	Sn	0,0009	0,562	1	Sn	0,0009	0,562
20		0,0012	0,750	2		0,0010	0,625
30		0,0015	0,937	3		0,0010	0,625
10	Zn	0,0061	3,862	1	Zn	0,0003	0,187
20		0,0154	9,625	2		0,0006	0,375
30		0,0246	15,375	3		0,0006	0,375
10	Ac	0,0122	7,625	1	Ac	0,0004	0,250
20		0,0237	14,812	2		0,0004	0,250
30		0,0288	18,000	3		0,0004	0,250

NaCl N/20

Ataques en frío (18°-22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T Horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0056	3,500	1	Pb	0,0000	0,000
20		0,0057	3,562	2		0,0014	0,875
30		0,0058	3,625	3		0,0014	0,875
10	Ag	0,0002	0,125	1	Ag	0,0000	0,0000
20		0,0002	0,125	2		0,0000	0,0000
30		0,0002	0,125	3		0,0000	0,0000
10	Fe	0,0136	8,500	1	Fe	0,0004	0,250
20		0,0278	17,375	2		0,0006	0,375
30		0,0434	27,125	3		0,0008	0,500
10	Cu	0,0002	0,125	1	Cu	0,0000	0,0000
20		0,0002	0,125	2		0,0000	0,0000
30		0,0002	0,125	3		0,0000	0,0000
10	Sn	0,0026	1,625	1	Sn	0,0000	0,000
20		0,0028	1,750	2		0,0000	0,000
30		0,0070	4,375	3		0,0000	0,000
10	Zn	0,0092	5,775	1	Zn	0,0002	0,125
20		0,0374	23,375	2		0,0006	0,375
30		0,0510	34,375	3		0,0010	0,625
10	Ac	0,0154	9,625	1	Ac	0,0002	0,125
20		0,0201	12,562	2		0,0002	0,125
30		0,0310	19,375	3		0,0002	0,125

NaCl N/40

Ataques en frío (18°-22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T Horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0054	3,375	1	Pb	0,0024	1,500
20		0,0058	3,625	2		0,0024	1,500
30		0,0076	4,750	3		0,0024	1,500
10	Ag	0,0000	0,000	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,000
30		0,0000	0,000	3		0,0000	0,000
10	Fe	0,0132	8,250	1	Fe	0,0004	0,250
20		0,0320	20,000	2		0,0006	0,375
30		0,0408	25,500	3		0,0006	0,375
10	Cu	0,0000	0,0000	1	Cu	0,0000	0,000
20		0,0001	0,062	2		0,0000	0,000
30		0,0002	0,125	3		0,0000	0,000
10	Sn	0,0032	2,000	1	Sn	0,0000	0,000
20		0,0032	2,000	2		0,0000	0,000
30		0,0032	2,000	3		0,0000	0,000
10	Zn	0,0118	7,385	1	Zn	0,0006	0,375
20		0,0188	11,750	2		0,0008	0,500
30		0,0468	29,250	3		0,0013	0,810
10	Ac	0,0126	7,875	1	Ac	0,0004	0,250
20		0,0158	9,875	2		0,0004	0,250
30		0,0390	23,125	3		0,0004	0,250

ATAQUES CON Na_2CO_3 N/10

La acción más interesante que ejerció esta substancia fué el grado de conservación en que dejó á las láminas de hierro y acero.

Como se verá por el cuadro respectivo, no hay pérdida por corrosión; tan pulidas estaban al iniciar el ataque como después de un mes de contacto con el líquido. Estos dos metales, que tan fácilmente se alteran en otros líquidos, han quedado completamente inatacados, lo que demuestra la conveniencia muy especial, de que aguas destinadas al alimento de calderas, tengan en solución cierta cantidad de carbonatos alcalinos.

Previendo igual acción por parte de los bicarbonatos, ensayé algunas láminas en una solución de esa substancia obteniendo resultados del todo análogos.

Lo que convendría investigar es el porcentaje mínimo que se necesita para ejercer una conservación, y si éste no fuera muy elevado hasta pudiera intentarse alcalizar con carbonatos alcalinos las aguas destinadas á usos industriales.

Por lo demás no hay variación sensible con las otras soluciones salinas, pero en general puedo decir que una cantidad de carbonatos en las aguas son de mucha utilidad, pues ó no atacan ó forman como para el plomo, precipitados insolubles que preservan al metal de ataque ulterior.

El cinc, en cambio, es fuertemente atacado, la misma capa gelatinosa que se observa en el agua destilada, se repite en esta serie, la lámina toma al tacto un aspecto desagradable, su limpieza se hace difícil, una capa blan-

quecina queda cubriendo sus caras, y si no se extrae con cuidado altera erróneamente el peso.

En el gráfico de solubilidades, que está construído con la misma escala de los anteriores, se nota al compararlo con las curvas del cloruro sódico correspondiente, una disminución considerable de solubilidad, que seguramente tiene por causa el menor grado de disociación que tiene el ácido carbónico respecto del clorhídrico.

Ese mismo fenómeno se observa en los sulfatos y en las mezclas de sales, siendo justamente por éso que los gráficos son menos concluyentes por la proximidad de los datos que los de los cloruros.

El resultado obtenido es aplicable más tarde, cuando la solubilidad de una mezcla clorurada, aparentemente no concuerde con el cloruro puro, aun teniendo la misma concentración, y es que la acción depresiva de los carbonatos hace descender la curva propia del cloruro, produciendo ese estado intermedio, que á primera vista se separa del gráfico primero.

El metal más soluble en la serie de un mes, ha sido el cinc.

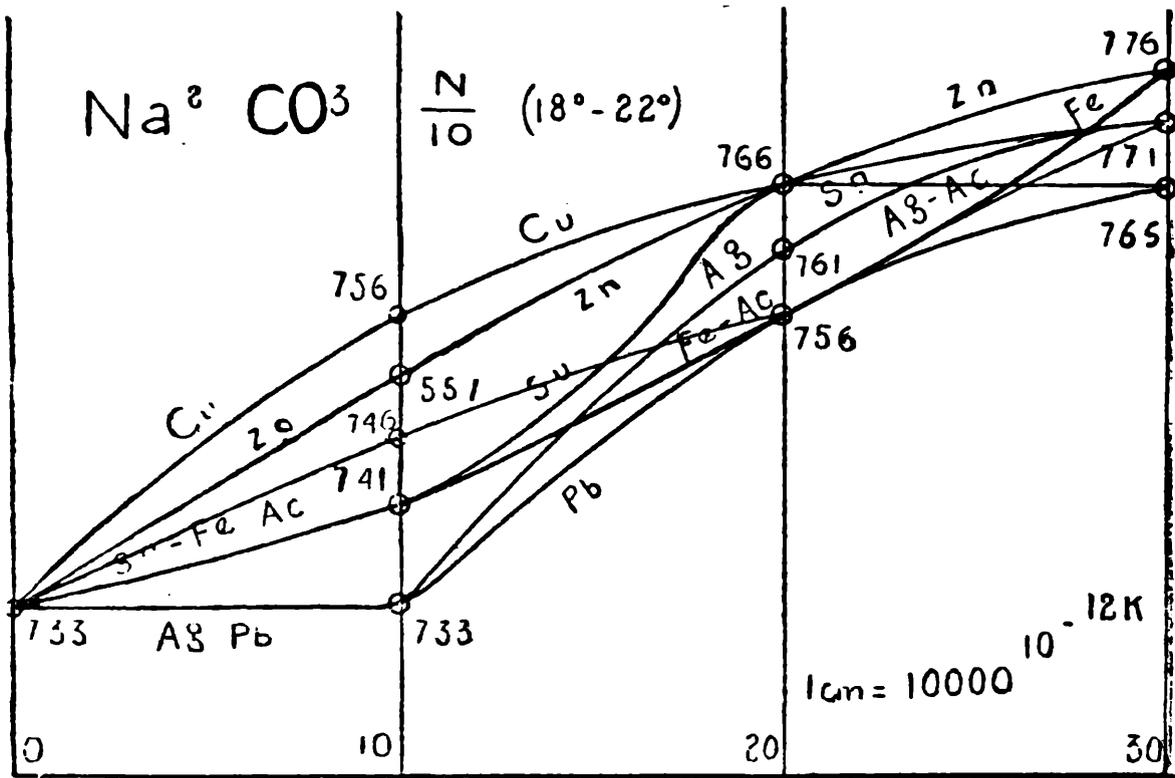


Fig. 13.—Diagrama correspondiente á los ataques
 con $\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{\text{N}}{10}$ en frio.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido de ataque: Na_2CO_3 N/10.

Temperatura de ataque: (18° á 22°).

Conductibilidad específica 10 ⁹ K				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	733	733	733	733
10	733	733	741	756
20	756	761	756	766
30	766	771	776	771
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	Cu
0	733	733	733	733
10	741	751	746	733
20	766	766	756	756
30	766	775	771	766

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido Na_2CO_3 N/10.

Temperatura de ataque (100°).

Conductibilidad específica $10^9 K$				
Tiempo (en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	733	733	733	733
1	751	751	761	771
2	766	768	761	771
3	796	791	802	802
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	733	733	733	733
1	751	766	746	746
2	756	791	766	751
3	776	813	802	766

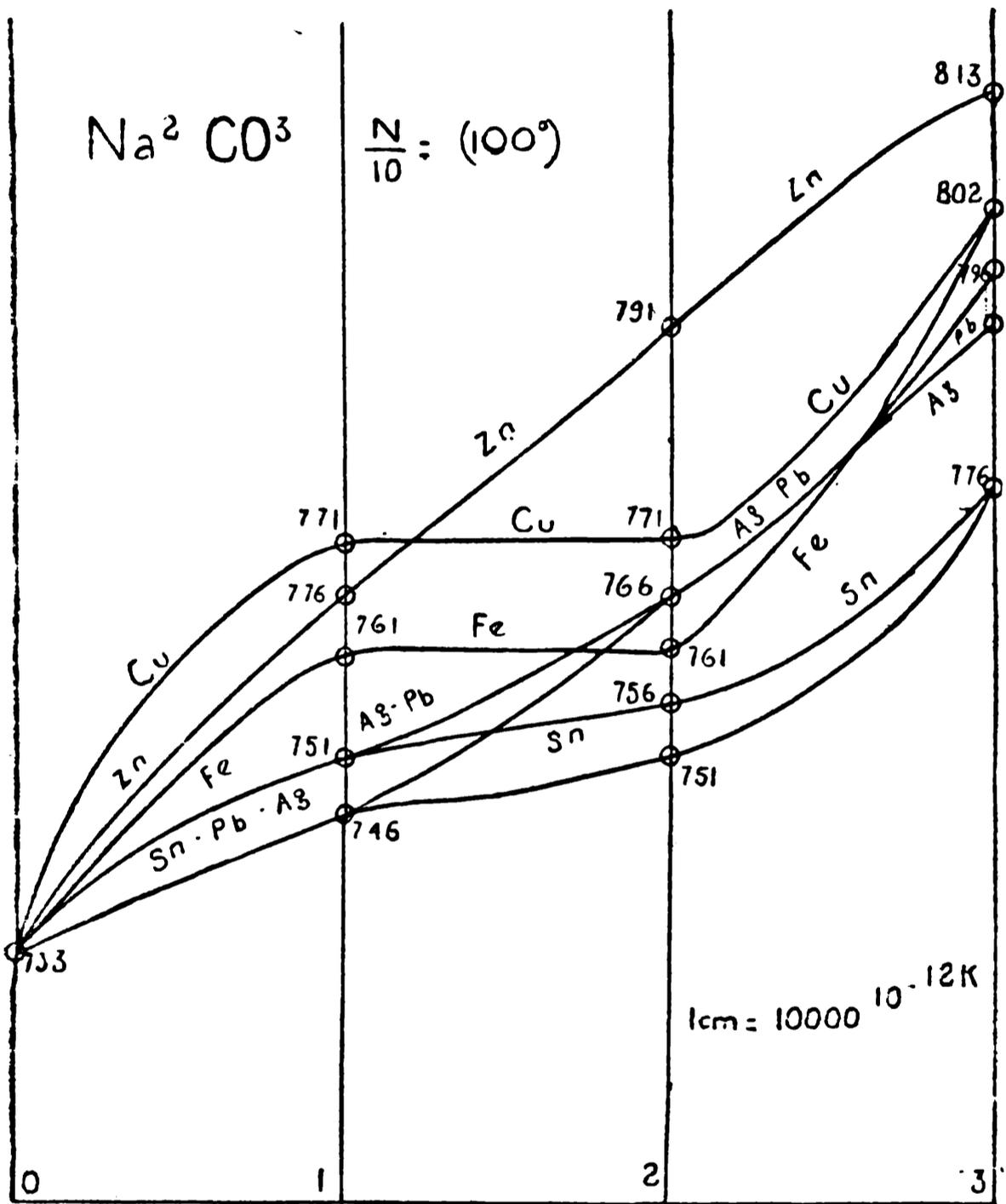


Fig. 14.—Diagrama correspondiente á los ataques
 con $\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{N}{10}$ á 100°C .

Na₂CO₃ N/10.

Ataques en frio (18°-22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0006	0,375	1	Pb	0,0004	0,250
20		0,0110	6,875	2		0,0066	4,175
30		0,0504	31,500	3		0,0066	4,175
10	Ag	0,0000	0,000	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,000
30		0,0000	0,000	3		0,0000	0,000
10	Fe	0,0000	0,000	1	Fe	0,0002	0,125
20		0,0000	0,000	2		0,0003	0,187
30		0,0000	0,000	3		0,0003	0,187
10	Cu	0,0000	0,000	1	Cu	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0002	0,125
30		0,0008	0,500	3		0,0002	0,125
10	Sn	0,0000	0,000	1	Sn	0,0008	0,500
20		0,0000	0,000	2		0,0008	0,500
30		0,0000	0,000	3		0,0008	0,500
10	Zn	0,0136	8,500	1	Zn	0,0006	0,375
20		0,0173	10,810	2		0,0010	0,625
30		0,0214	13,375	3		0,0010	0,625
10	Ac	0,0000	0,000	1	Ac	0,0002	0,125
20		0,0000	0,000	2		0,0002	0,125
30		0,0000	0,000	3		0,0002	0,125

ATAQUES CON Na_2SO_4 N/10.

Este líquido dá los resultados opuestos al carbonato, en lugar de prevenir el ataque, lo acelera.

Las láminas de hierro, son corroídas en tal forma que hasta se rompen, los bordes se desfiguran, la superficie se hace irregular, y en la cara superior se formaban montículos de precipitado, que concluían por perforar la lámina tanto fuera de hierro como de acero.

Los ensayos á la ebullición mostraban los mismos fenómenos, ninguna serie quedaba tan coloreada como las series de este líquido.

El cinc también sufría un enérgico ataque, en las láminas se producían, especialmente en una cara, líneas sinuosas en sentido longitudinal, pero no tenían aspecto cristalino, como tampoco la tenía el precipitado que se formaba que seguramente era un sulfato.

Lo más interesante, es observar la curva de solubilidad que corresponde á la solución solamente, verificándose con la resistividad eléctrica los fenómenos tan curiosos que nos presentan los autores al hablar de anomalías en la solubilidad.

No sólo la temperatura altera la del sulfato sódico, sino también el tiempo la hace variar en sentido decreciente.

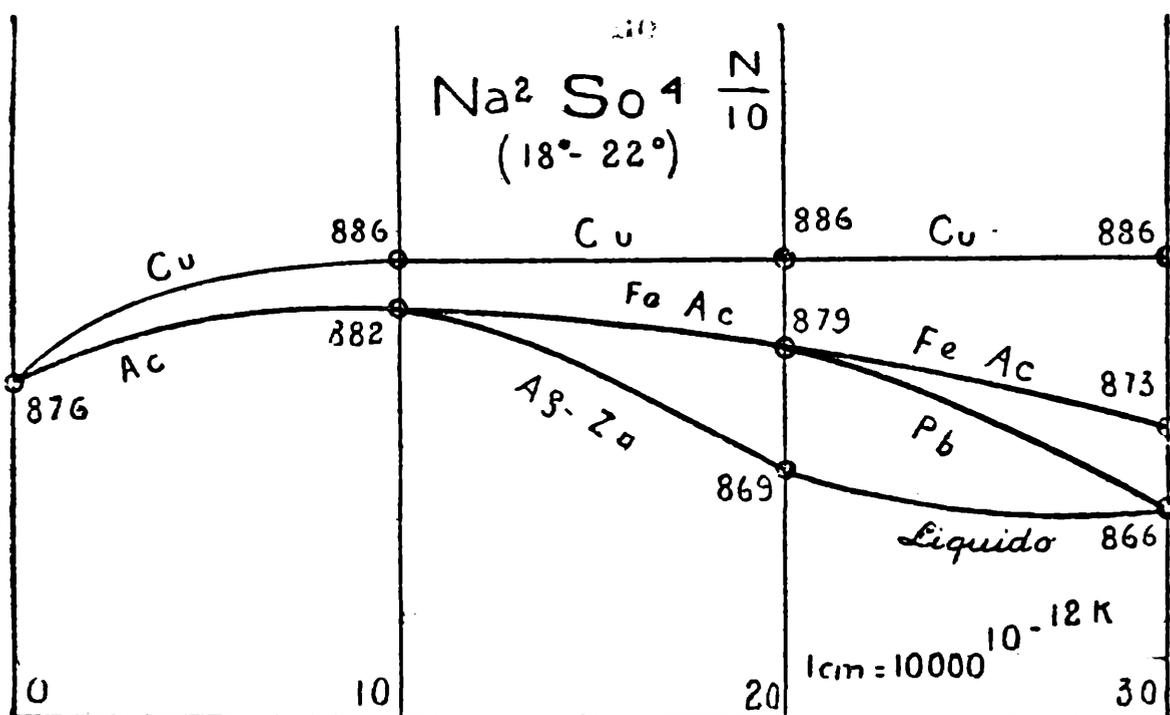


Fig. 15.—Resultados obtenidos con $\text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$ en frío.

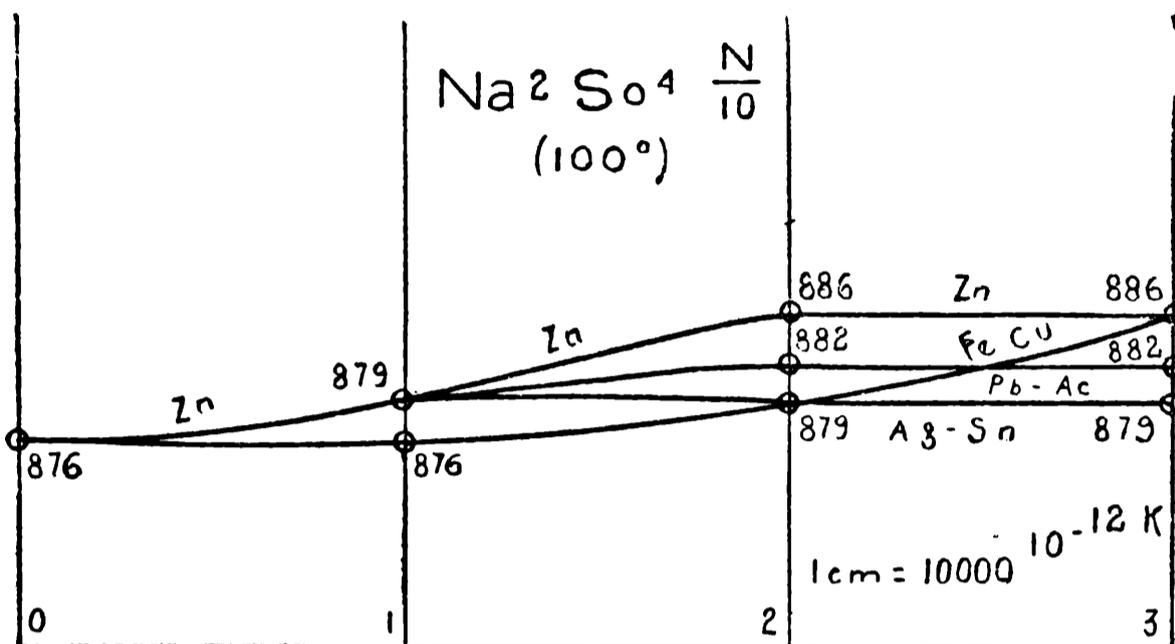


Fig. 16.—Resultados obtenidos $\text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$ á 100° C.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Temperatura de ataque 18° - 22°.

Líquido Na₂SO₄ N/10.

Conductibilidad específica 10 ⁹ K				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	876	876	876	876
10	882	882	882	886
20	879	869	879	886
30	866	866	873	886
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	876	876	876	876
10	882	882	882	882
20	879	879	879	869
30	866	866	866	866

Nótese que la conductibilidad en lugar de aumentar con el tiempo de ataque, disminuye, y tratándose de un sulfato de soda, se comprueba que las variaciones de las curvas de conductibilidad específica son análogas á las curvas de solubilidad de esta misma sal; pero como hay proporcionalidad entre el aumento de conductibilidad con relación al líquido solo, y al líquido más el metal, esa variación no interviene en mis resultados.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido Na_2SO_4 N/10.

Temperatura de ataque 100° .

Conductibilidad específica $10^9 K$				
Tiempo (en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	876	876	876	876
1	879	879	876	879
2	882	879	879	879
3	882	879	886	886
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	876	876	876	876
1	876	879	876	876
2	879	886	879	879
3	879	886	882	879

La conductibilidad en las series en caliente, como se ve, aumenta en proporción al tiempo, debido á la cantidad de substancia disuelta.

Lo que demuestra que las curvas de solubilidad disminuyen cuando el tiempo es largo, pero que consideradas en un mismo tiempo, siguen las mismas variaciones que todos los otros líquidos.

Por lo tanto, no obstante la aparente contradicción obedecen á un estado de cosas perfectamente lógico.

Na₂SO₄ N/10.

Ataques en frío (18°-22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0008	0,500	1	Pb	0,0022	1,375
20		0,0008	0,500	2		0,0030	1,875
30		0,0008	0,500	3		0,0042	2,625
10	Ag	0,0000	0,000	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,000
30		0,0000	0,000	3		0,0000	0,000
10	Fe	0,0240	15,000	1	Fe	0,0006	0,375
30		0,0306	19,125	2		0,0006	0,375
30		0,0424	26,500	3		0,0006	0,375
10	Cu	0,0000	0,000	1	Cu	0,0000	0,000
20		-0,0004	-0,250	2		0,0000	0,000
30		-0,0008	-0,500	3		0,0000	0,000
10	Sn	0,0036	2,250	1	Sn	0,0000	0,000
20		0,0036	2,250	2		0,0000	0,000
30		0,0036	2,250	3		0,0002	0,125
10	Zn	0,0164	10,250	1	Zn	0,0008	0,500
20		0,0170	10,325	2		0,0020	1,11
30		0,0500	31,250	3		0,0048	3,00
10	Ac	0,0182	11,375	1	Ac	0,0002	1,125
20		0,0248	15,500	2		0,0002	0,125
30		0,0300	18,750	3		0,0004	0,250

ATAQUES CON Na_2CO_3 y NaCl N/10.

Ya he dicho que la mezcla de las soluciones eran en partes iguales, y del mismo peso equivalente; luego se trata de una solución formada por los dos cuerpos, en solución décimo normal.

Los ataques muestran la acción alterante que acabo de indicar para los carbonatos y bicarbonatos y de la cual también participan los cloruros.

Las curvas de solubilidad corresponden á un punto medio, los precipitados y las pérdidas por corrosión también se dividen, y la comparación de los datos se harán, conforme á los cuadros respectivos, siendo inútil repetir aquí, los mismos fenómenos enunciados.

ATAQUES CON Na_2SO_4 + NaCl N/10.

Las soluciones fueron mezcladas en la misma proporción y los resultados obtenidos son igualmente similares.

ATAQUES CON Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + NaCl N/10.

La serie de esta mezcla que es la que se aproxima por sus componentes á las condiciones de una agua común será tratada en extenso cuando haga la interpretación de los resultados de estas mezclas salinas.

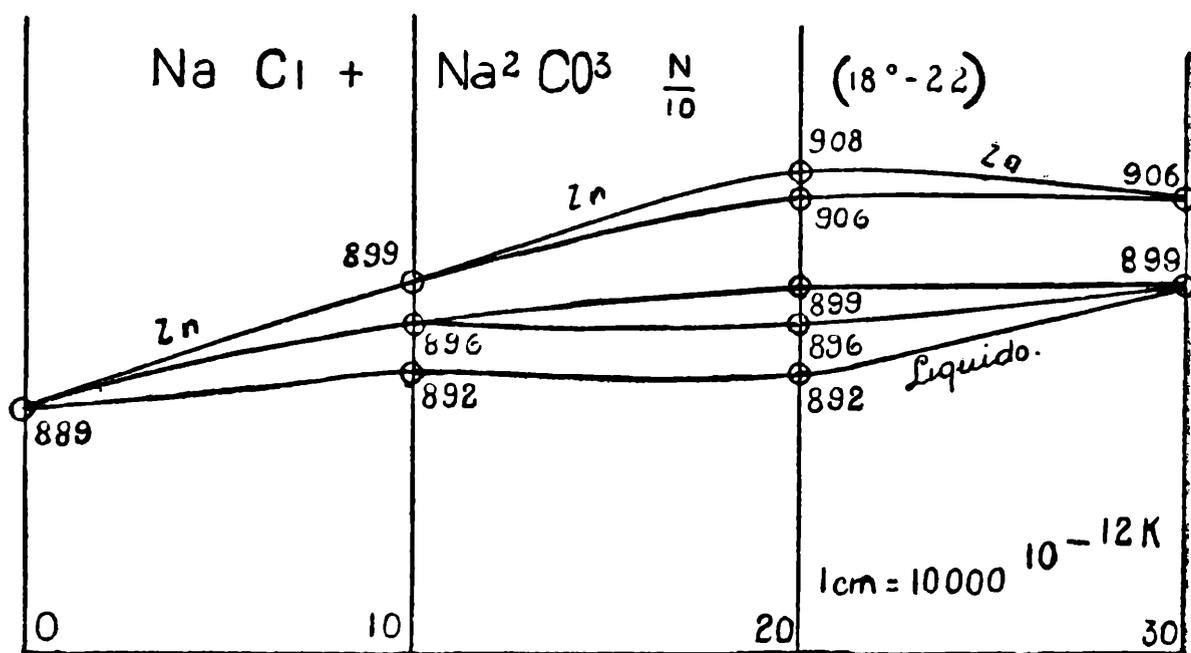


Fig. 17.—Ataques con mezclas de NaCl y Na₂CO₃ $\frac{N}{10}$ en frío y en volúmenes iguales.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl + Na₂CO₃ /N/10.

Temperatura de ataque (18° - 22°).

Conductibilidad específica en 10 ⁹ K				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	889	889	889	889
10	896	896	896	896
20	896	899	896	896
30	899	899	899	899
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	889	889	889	889
10	899	889	896	892
20	903	906	899	892
20	906	906	899	899

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl + Na₂CO₃ N/10...

Temperatura de ataque 100°.

Conductibilidad específica en 10 ⁹ K.				
Tiempo (en horas)	Pb.	Ag.	Fe	Cu
0	889	889	889	889
1	935	935	935	935
2	935	935	935	935
3	935	935	935	935
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	889	889	889	889
1	935	950	935	935
2	935	950	935	935
3	935	950	935	935

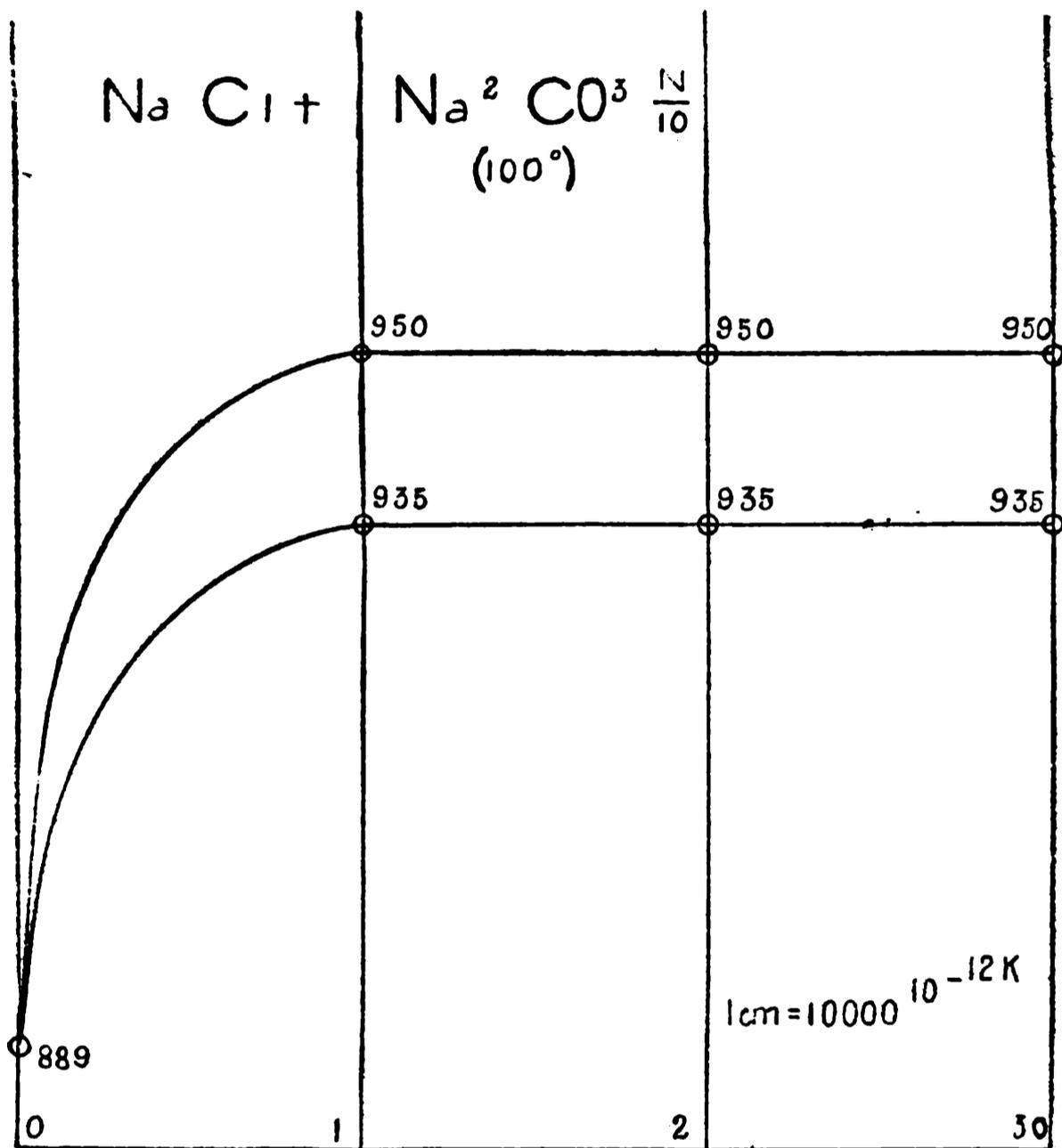
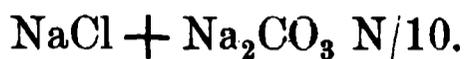


Fig. 18.—Ataques con mezclas de NaCl y $\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{\text{N}}{10}$ á 100°C y en volúmenes iguales.



Ataques en frío (18°-22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T Horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0046	2,875	1	Pb	0,0030	1,875
20		0,0103	6,437	2		0,0034	2,125
30		0,0178	11,127	3		0,0034	2,125
10	Ag	0,0000	0,000	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,000
30		0,0000	0,000	3		0,0000	0,000
10	Fe	0,0154	9,625	1	Fe	0,0000	0,000
20		0,0358	22,375	2		0,0000	0,000
30		0,0704	44,000	3		0,0000	0,000
10	Cu	0,0000	0,000	1	Cu	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,000
30		0,0000	0,000	3		0,0000	0,000
10	Sn	0,0014	0,870	1	Sn	0,0000	0,000
20		0,0016	1,000	2		0,0004	0,250
30		0,0017	1,060	3		0,0008	0,500
10	Zn	0,0172	10,750	1	Zn	0,0004	0,250
20		0,0172	10,750	2		0,0004	0,250
30		0,0560	35,000	3		0,0004	0,250
10	Ac	0,0122	7,625	1	Ac	0,0000	0,000
20		0,0268	16,750	2		0,0000	0,000
30		0,0476	29,750	3		0,0000	0,000

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl + Na₂SO₄ N/10.

Temperatura de ataque 18° - 22°.

Conductibilidad específica 10 ⁹ K. (mm ² × mt. l.)				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	950	950	950	950
10	957	953	957	961
20	957	957	957	961
30	957	957	957	961
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	950	950	950	950
10	953	957	961	953
20	957	961	961	957
30	957	961	961	957

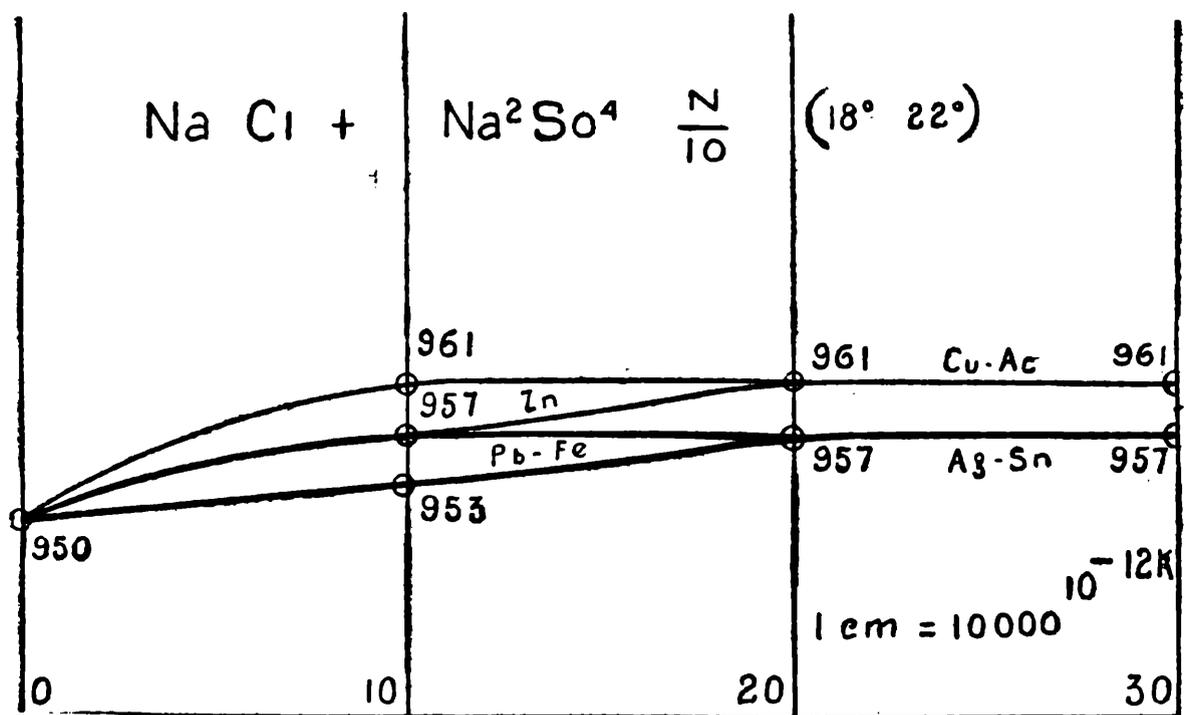


Fig. 19.—Resultados obtenidos con volúmenes iguales de NaCl y Na₂SO₄ $\frac{N}{10}$ á la temperatura ordinaria.

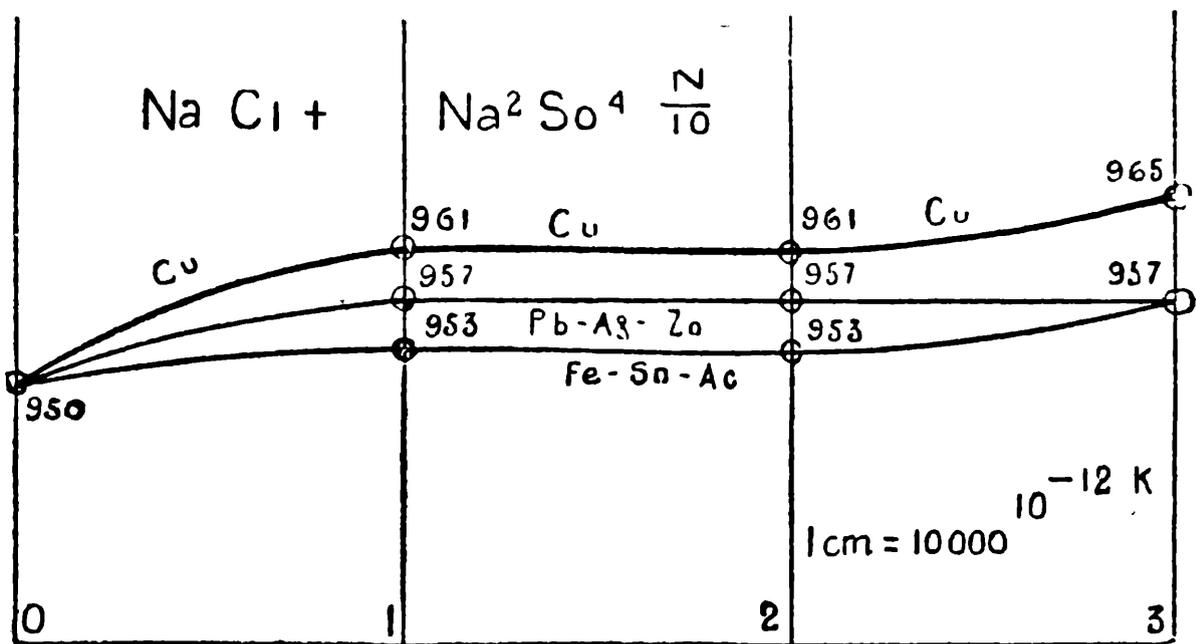


Fig. 20.—Resultados obtenidos con los mismos líquidos á 100° C.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido NaCl + Na₂SO₄ N/10.

Temperatura de ataque 100°.

Conductibilidad específica 10 ⁹ K.				
Tiempo (en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	950	950	950	950
1	957	957	953	961
2	957	957	953	961
3	957	957	957	965
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	950	950	950	950
1	957	957	953	953
2	957	957	953	953
3	957	961	957	957

NaCl + Na₂SO₄ N/10.

Ataques en frío (18° - 22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro ²
10	Pb	0,0014	0,875	1	Pb	0,0023	1,375
20		0,0024	1,500	2		0,0024	1,375
30		0,0050	3,125	3		0,0024	1,375
10	Ag	0,0000	0,000	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,000
30		0,0002	0,125	3		0,0000	0,000
10	Fe	0,0138	8,625	1	Fe	0,0002	0,125
20		0,0286	17,875	2		0,0002	0,125
30		0,0450	21,125	3		0,0005	0,375
10	Cu	0,0000	0,0000	1	Cu	0,0000	0,000
20		0,0000	0,0000	2		0,0000	0,000
30		-0,0002	-0,125	3		0,0000	0,000
10	Sn	0,0004	0,250	1	Sn	0,0000	0,000
20		0,0010	0,625	2		0,0000	0,000
30		0,0052	3,375	3		0,0004	0,250
10	Zn	0,0098	6,125	1	Zn	0,0002	0,125
20		0,0305	19,060	2		0,0004	0,250
30		0,0564	35,250	3		0,0004	0,250
10	Ac	0,0146	9,175	1	Ac	0,0002	0,125
20		0,0334	20,875	2		0,0004	0,250
30		0,0494	30,875	3		0,0006	0,375

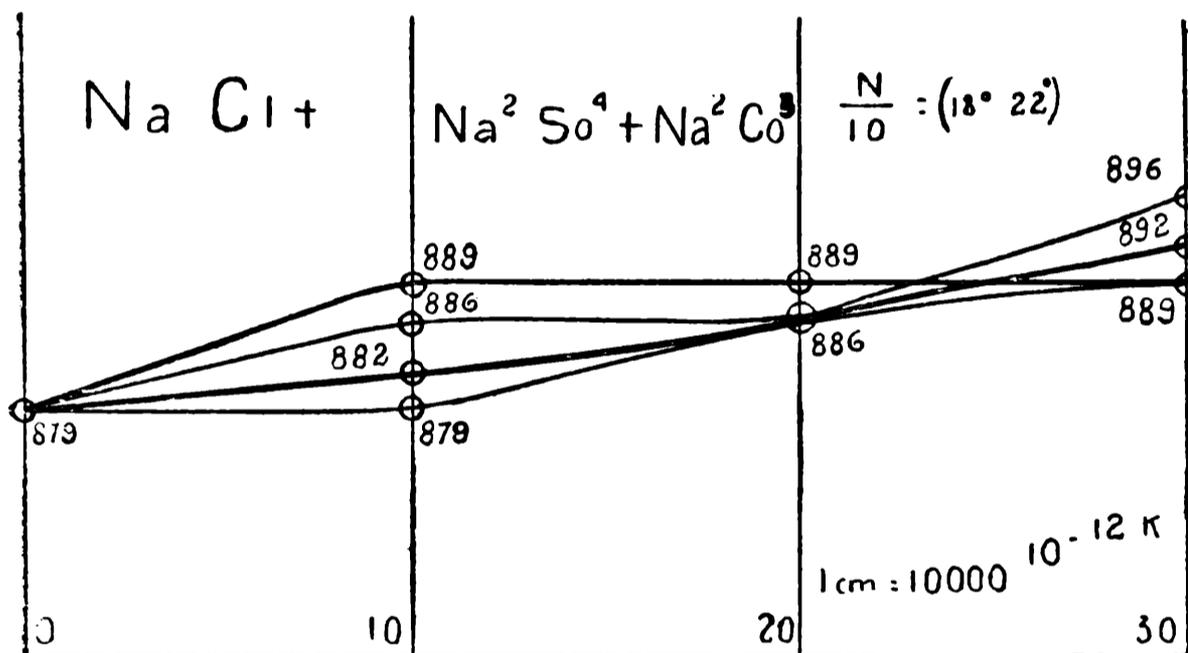


Fig. 21.—Ataques realizados en frío con volúmenes iguales de NaCl , Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{N}{10}$.

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido: $\text{NaClNa}_2\text{SO}_4\text{Na}_2\text{CO}_3$ N/10.

Temperatura de ataque: (18°-32°).

Conductibilidad específica en $10^9 K$.				
Tiempo (en días)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	879	879	879	879
10	882	882	886	886
20	886	886	886	886
30	892	889	889	892
Tiempo (en días)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	879	879	879	879
10	882	886	889	879
20	886	886	889	886
30	889	896	889	889

CONDUCTIBILIDAD ESPECÍFICA

Líquido $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ N/10.

Temperatura de ataque: 100°.

Conductibilidad específica en $10^9 K$.				
Tiempo (en horas)	Pb	Ag	Fe	Cu
0	879	879	879	879
1	906	913	913	913
2	913	913	913	913
3	913	913	927	913
Tiempo (en horas)	Sn	Zn	Ac	Líquido
0	879	879	879	879
1	913	906	913	906
2	913	913	913	913
3	913	920	913	913

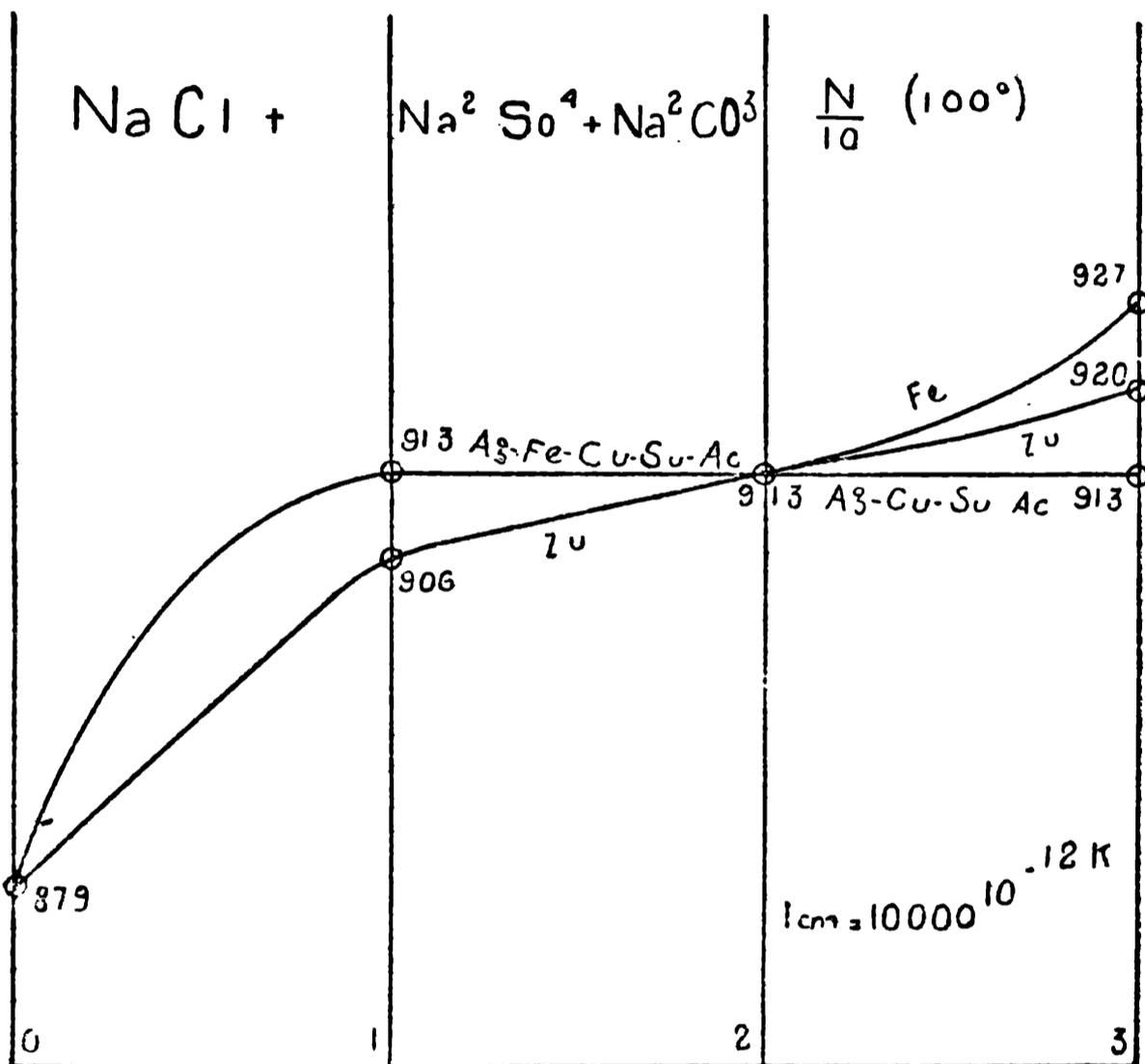
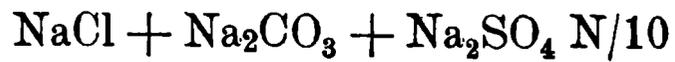


Fig. 22.—Ataques realizados á la temperatura de 100°C con las mismas soluciones valoradas.



Ataques en frio (18°-22°)				Ataques en caliente (100°)			
T días	Metal	Pérdida por corrosión		T horas	Metal	Pérdida por corrosión	
		Por lámina	Por metro ²			Por lámina	Por metro
10	Pb	0,0008	0,500	1	Pb	0,0004	0,250
20		0,0008	0,500	2		0,0016	1,000
30		0,0010	0,625	3		0,0020	1,250
10	Ag	0,0000	0,000	1	Ag	0,0000	0,000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,000
30		0,0000	0,000	3		0,0000	0,000
10	Fe	0,0076	4,750	1	Fe	0,0000	0,0000
20		0,0232	14,500	2		0,0000	0,0000
30		0,0250	15,625	3		0,0002	0,0125
10	Cu	0,0000	0,000	1	Cu	0,0000	0,0000
20		0,0000	0,000	2		0,0000	0,0000
30		0,0000	0,000	3		0,0000	0,0000
10	Sn	0,0026	1,675	1	Sn	0,0006	0,375
20		0,0034	2,125	2		0,0008	0,500
30		0,0036	2,250	3		0,0008	0,500
10	Zn	0,0118	7,375	1	Zn	0,0002	0,125
20		0,0156	9,750	2		0,0002	0,125
30		0,0434	27,125	3		0,0004	0,250
10	Ac	0,0138	8,625	1	Ac	0,0000	0,000
20		0,0306	19,125	2		0,0002	0,125
30		0,0312	19,500	3		0,0004	0,250

CONCLUSIONES

I) REVISIÓN DE RESULTADOS

Volviendo á los cuadros de datos numéricos y curvas anteriores, la observación de sus particularidades me sugiere las conclusiones siguientes:

1.º La conductibilidad específica propia del ataque con un metal, es siempre igual ó superior á la que corresponde al líquido solvente.

2.º La conductibilidad disminuye para un mismo cuerpo según la concentración del líquido.

3.º Los gráficos se hacen tanto menos distintos cuanto mayor es la dilución.

En efecto, examinemos en detalle los gráficos obtenidos.

· GRÁFICO H₂O (18º-22º)

Este gráfico expresa la relación que hay entre el agua y los siete metales elegidos; por él, se ve la marcha ascendente de la solubilidad desde el hierro hasta cinc, siendo la distancia entre un punto cualquiera de la curva y el eje horizontal la relación de solubilidad entre ellos, para láminas de ocho centímetros cuadra-

dos, valuada según una cantidad de electricidad comprendida entre 0 y 0,000000001649 Ohms.

De manera, pues, que la solubilidad aparece según este orden, de más á menos: cinc, cobre, plomo, acero, plata, estaño, hierro.

Sin embargo, para el cinc hay que tomar el dato con ciertas reservas, pues se ve, presenta un modo tan extraño de solubilidad que lo hace particular.

GRÁFICO H₂O (100°)

Las curvas no hacen sino ratificar el cuadro anterior, variando el estaño que á esta temperatura se muestra más soluble.

Toda la velocidad de corrosión y solubilidad se ponen de manifiesto a la ebullición, pues como es cierto, no se confunden entre sí, y sin embargo el tiempo (tres horas) es sumamente corto comparado con el de los ensayos en frío.

La curva del cinc se regulariza, mientras que la del cobre y el plomo decrecen, pero lo más interesante es la enorme alza que experimenta la curva correspondiente al vidrio, el cual no obstante ser una muestra poco atacable, pues se trata de un vidrio muy silícico, poco potásico, y regularmente cálcico, sin embargo cede al agua, cantidades que varían según el tiempo y la temperatura, indicando no sólo la descomposición del silicato, sino también la fuerza de reacción, que tiene un líquido, al que muchas veces se considera como inerte H₂O.

PLOMO

El plomo es sumamente atacado por el agua destilada, á tal punto que la pérdida por corrosión, llega á 66,50 gramos por metro cuadrado por un mes de tiempo, disminuyendo en las soluciones salinas, especialmente para algunas que como el sulfato de soda, ejercen una acción protectora de la superficie.

Sin embargo, en el cloruro, el ataque, y la solubilidad, se acentúan, tanto el uno, como la otra, son enérgicas, siendo la segunda proporcional al tiempo.

Pero este cuerpo donde más se solubiliza es en la solución décimo normal de cloruro de sodio, decreciendo paulatinamente con la dilución, siguiendo las curvas que le son propias, hasta hacerse nula en la solución cuarenta normal.

Las demás soluciones lo disuelven poco, porque tanto los carbonatos como los sulfatos impiden la solubilidad.

La corrosión disminuye á medida que la cantidad de sales aumenta, haciéndose poco considerable para aguas cargadas con un 5 o/oo de cloruros y carbonatos y 7 o/o de sulfatos, decreciendo en esta forma:

	Na_2SO_4 N/10	gramos	0,50	por mt ²
$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 +$	Na_2SO_4 N/10	›	0,62	›
	NaCl N/10	›	2,62	›
$\text{Na}_2\text{SO}_4 +$	NaCl N/10	›	3,12	›
	NaCl N/20	›	3,62	›
	NaCl N/40	›	4,75	›
$\text{Na}_2\text{CO}_3 +$	NaCl N/10	›	11,12	›
	Na_2CO_3 N/10	›	31,50	›
	H_2O	›	66,50	›

PLATA

En resumen, puedo decir que se conserva casi insoluble en todos los líquidos; que en el agua se comporta inmediata al hierro y al estaño, dando curvas en frío ó en caliente que si bien son regulares, no revelan más que una pequeña solubilidad, siendo también poca la pérdida por corrosión, alcanzando á 0,125 en frío y 0 en saliente.

Para el cloruro de sodio, muestra una solubilidad creciente hasta los veinte días, luego parece que la evitara una pequeña capa de cloruro, manteniendo estacionaria á la curva.

Lo mismo sucede con líquidos diluidos, y también con las series á 100°, las pérdidas por corrosión son muy pequeñas y análogas á las del agua pura, así como lo son semejantes las curvas de solubilidad.

En carbonato puede decirse que tanto una como la otra es constante, lo mismo que para los sulfatos en que no hay solubilidad apreciable, siendo siempre cero el valor de la pérdida por corrosión.

En las mezclas de soluciones, observo las mismas variantes que en las soluciones por separado, el ataque y la solubilidad son iguales al conjunto del que se observa en cada una de ellas.

HIERRO

Su característica, es que propiamente, no presenta solubilidad, sino un considerable ataque, constante en casi todos los líquidos, que lo hace inconfundible de los demás.

Ya sea por su facilidad de oxidación, ó por su alta energía iónica, se combina no sólo con lo aniones cloro, sulfúrico; sino también con el anhídrido carbónico libre, dando abundantes precipitados.

Puedo decir que es de los cuerpos que mejor ponen de manifiesto la diferencia entre solubilidad y ataque, porque considerada la pérdida en peso á primera vista, se cree que la solución ha de ser considerable, más cuando el operador compara las curvas de solubilidad y los cuadros de corrosión nota con asombro que no existe relación ninguna entre ambos.

Sin embargo las curvas correspondientes á los cloruros lo colocan bien definido, dejándolo alto en la concentración décimo normal; para hacerlo decrecer en proporción á la concentración de la misma manteniéndolo entonces á ese nivel para los carbonatos.

Por el contrario, los sulfatos lo disuelven y en grado superior á cualquier otra solución.

COBRE

En agua, el cobre es el metal que se disuelve mejor, y el que mejor responde al título de soluble, su curva de solubilidad es constante, y la pérdida por corrosión es nula.

Sin embargo, por el residuo dejado en la evaporación de los líquidos, muestra que la cantidad disuelta es tan pequeña que no puede ser tóxica; esta cualidad y la de no ser corroído, lo colocan en condiciones superiores á los otros metales, para la conducción de aguas poco mineralizadas destinadas á la alimentación.

Aun para aguas termales, es aconsejable su empleo, porque tanto el ataque como la solubilidad son iguales á los de agua fría.

Las pérdidas por corrosión son siempre pocas, y en un caso, cuando se trataba de sulfato de soda encontré un pequeño aumento en el peso, como si en la superficie se formaran cristales de cuerpos insolubles.

En las demás soluciones se mostraba como los anteriores, notándose especialmente que para las tres soluciones mezcladas la pérdida por corrosión es cero.

ESTAÑO

Se comporta con muchos parecidos a la plata, en cuanto á su inatacabilidad y también por su solubilidad, siendo fácil compararlos con sólo revisar los gráficos y tablas correspondientes.

Esta falta de corrosión y casi falta de solubilidad es la razón, del porqué; su uso es tan esparcido, ya sea en la industria con el galvanizado, como en la técnica doméstica en el estañado.

ACERO ORDINARIO

Esta modificación especial del hierro, no ofrece semejanza con aquél, siendo notable, que ni la cantidad de carbón que interviene, ni la estructura especial que adquiere por el temple modifiquen los ensayos.

Todo lo que he dicho para el hierro, es aplicable al acero, sus curvas son análogas, la pérdida de corrosión correspondiente, las conductibilidades específicas algunas veces idénticas, no existiendo otra diferencia que el color más oscuro del precipitado, por la cantidad de carbón que contiene.

La estructura de la lámina es también parecida, lo mismo que lo son los ensayos á la ebullición.

CINC

Tiene los inconvenientes de todos sin presentar las ventajas de ninguno; como el plomo es atacado por el agua, que lo disuelve y lo corroe con energía, sin embargo no tiene la ventaja de ser poco atacado en las soluciones salinas, muy al contrario, las pérdidas llegan á un alto grado, mientras que las curvas de solubilidad aumentan fuera de relación con los pesos perdidos.

Más ó menos en todos los líquidos se disuelve por igual, excepto en el agua, donde se disuelve con preferencia; la formación de sales insolubles en la superficie no se produce, pero las curvas no acusan por ésto mayor solubilidad, siendo como en todos, soluble preferentemente en cloruro de sodio, no obstante ser muy considerables las pérdidas de peso en los otros líquidos.

En resumen, si bien la solubilidad es poco considerable, lo enérgico del ataque, da origen á tantas sales dañosas, que lo excluyen del uso, como material utilizable en utensilios ó cañerías destinadas á la alimentación, máxime cuando tiene que estar expuesto á la intemperie.

II

HIPÓTESIS SOBRE EL ESTADO DE LOS METALES

EN LAS SOLUCIONES

Descartada la posibilidad de la solución de los metales al estado iónico, solo dos hipótesis pueden explicar el fenómeno: ó el metal está en solución coloidal ó de lo contrario forman sales más ó menos solubles.

Si es una pseudo solución, la resistividad presentaría anomalías inconfundibles, las curvas no responden á un aumento progresivo, como anoto en mi trabajo, sino que se produce un descenso tanto más acentuado, cuanto mayor es el tiempo de acción, siendo en algunos ca-

Los datos tan variables hasta no haber relación posible entre ellos.

Decidido como estoy á mantenerme en el terreno más verosímil, me inclino á admitir, *la formación de sales*, que tienen como origen el agua, el oxígeno, el anhídrido carbónico, y todos los aniones, simples ó no, que intervienen en los líquidos salinos.

Estas sales que se disuelven más ó menos, según su coeficiente máximo, son la causa del aumento ó disminución de las curvas de solubilidad, siendo óptimas las que se forman en cloruro y pésimas las de carbonatos.

Por lo tanto, las curvas expresan la cantidad de metal disuelto al estado de sal; sean hidratos, hidrocarbonatos, sulfatos ó cloruros; y nó, una solubilidad de cada uno como elemento mismo.

Otro dato me mantiene en esta hipótesis, y es la composición del precipitado proveniente de la acción enérgica que cada uno de los aniones ejerce con los metales, pues los cloruros y los sulfatos pueden fácilmente arrancar al carbónico de sus combinaciones.

Entonces, si para el agua destilada admito la formación de carbonatos, lógico es que, en las soluciones salinas se formen primero esos derivados, que luego al decomponerse por el anión Cl y SO_4 den sulfatos ó cloruros solubles en el exceso de agua.

Ahora, como el poder de disociación es mayor en el ión Cl que en el ión SO_4 se explica que los metales se disuelvan más en estas soluciones que en las de sulfatos y carbonatos.

Si no existiera anhídrido carbónico disuelto en el agua, no se produciría esa doble descomposición, y, probablemente, la solubilidad sería nula como lo es, el ataque cuando el líquido únicamente es agua y nó, una

solución formada por anhídrido carbónico y oxígeno; expuesta como complemento á todas las variaciones de ambiente en el laboratorio.

Von Weimarn y Wolfgarig Ostwald, creen que todo cuerpo puede dividirse en partículas, de magnitud molecular y que en presencia de un líquido se produce un sistema dispersado en el cual cuando las partículas son mayores á 0,1 les llaman *dispersiones*, dividiéndola a) suspensiones, b) emulsiones; cuando son iguales ó menores á 0,1 son *dispersoides*, (*coloides*) divididos en *suspensoides* y *emulsoides*, y, por último, cuando son iguales ó menores á 5 mm. les llaman *dispersides* (*solutoides*), siendo unas veces *suspensides* y otras *emulsides*.

APLICACIONES

Para la higiene alimenticia.

1.º Los metales se disuelven en el agua, tanto sea destilada como potable, pero la cantidad en peso disuelta es tan pequeña que no alcanza dosis tóxicas ni nocivas.

Lo peligroso para la alimentación es la enérgica corrosión que presentan en las distintas mezclas, siendo algunos muy atacados en líquidos poco salinos, y otros por el contrario muy corroídos cuando la cantidad en sales se hace elevada.

En general, cuando un agua es poco mineralizada, deben emplearse para su conducción caños de estaño ó bien de cobre, porque los dos son inatacables, y el se-

(1) WEIMARN (P. P. VON) 1911 *Grundzüge der Dispersoidchemie*, Dresde, 1 vol. in 8, 128 p. 12 f.

gundo como es más resistente que el primero, tiene la ventaja de servir aún en tubos de pequeño espesor. . .

Pero, con aguas cargadas en carbonatos, sulfatos y cloruros, los caños de cobre y estaño no sirven, desde que son atacados por los líquidos, formando cuerpos químicos venenosos; entonces es menester recurrir al metal que la práctica ha consagrado desde mucho tiempo el plomo, que reúne la mayor cantidad de ventajas, sin tener más que un inconveniente, su enérgica corrosión en agua pura.

El hierro, aunque se muestre muy atacado en cualquier líquido, no es peligroso; pues las sales que forma no son venenosas, y el precipitado en caso de ser muy abundante, se puede separar fácilmente por filtración.

2.º Para los usos industriales.

Al técnico puede interesarle conocer el dato numérico que exprese el desgaste de una plancha sometida á la acción del agua, especialmente cuando es cargada en sales.

Por los cuadros de pérdidas por corrosión que anteceden, podrá fácilmente deducir el dato que necesite, como también inferir en otros casos cual es el agua que más conviene, ó si una es apta para que la caldera alimentada llegue al máximo de duración.

La Plata, Octubre 1.º de 1912.

Presentada en la fecha, pase á la Comisión Examinadora, que deberá expedirse en el término de un mes, y fijar al ex alumno Vicente M. Isnardi, tres proposiciones accesorias, con quince días de anticipación al día del examen.

E. HERRERO DUCLoux,
Director Interino.

La Plata, Octubre 28 de 1912.

La Comisión Examinadora opina que la Tesis presentada por el ex-alumno Vicente M. Isnardi, puede ser aceptada.

*E. Herrero Ducloux. — A. J. Bado.—
E. J. Poussart. — G. F. Schaefer.—
P. T. Vignau.*

PROPOSICIONES ACCESORIAS

- 1.ª La formación de herrumbre exige $\text{CO}_2\text{—O—H}_2\text{O}$, en presencia del Fe.
- 2.ª ¿Debe considerarse al Radio como un meta-elemento ó elementoide de Crookes?
- 3.ª Constitución del agua.

