

ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

EXAMEN DE LOS MÉTODOS
QUE PUEDEN CONDUCIR AL ESTABLECIMIENTO DE LAS FORMULAS
CON QUE SE EXPRESAN LAS REACCIONES QUÍMICAS

I

En nuestro anterior trabajo, publicado en el número de marzo de 1916 en el *Archivo de Ciencias de la Educación*, órgano de esa Facultad en la Universidad Nacional de La Plata, nos ocupamos extensamente del *Método* que llega a la formulación de las reacciones basándose en el conocimiento de las materias reaccionantes y las producidas por la reacción, con prescindencia de cantidades, las que vienen a determinarse mediante el concurso del análisis algebraico indeterminado de primer grado.

Vimos allí que ese método generalísimo y de alta trascendencia por los resultados a que conduce y las esperanzas de mejorar el rendimiento de varias reacciones que suscita, es poco empleado; ya por ser escasamente conocido, ya porque la pesadez que en algunos casos ofrecen los cálculos por su extensión, retraigan de su empleo a los químicos.

Acaso a ello haya contribuído en no poca medida la tacha de procedimiento mecánico, mirando más a la matemática que a la química, que le ponen algunos profesores, llegando el doctor Walker a calificarlo de *poco recomendable* a los estudiantes, por no instruirles en el mecanismo químico de las reacciones.

Las que estudiaremos más tarde, esperamos que tengan la virtud de librar el *procedimiento* a cuya exposición hemos dedicado varios artículos, y de cuya parte de mayor importancia soy autor, de esa nota que, por proceder de tan alta autoridad en materia de *Química-física*, viene a ser una imputación infamante.

En efecto, hemos de probar que si nuestro método poco o nada dice directamente acerca del modo de generarse una reacción compleja, en cambio, sometiendo ésta al análisis matemático, podemos conocer otras que le son conexas inmediata o mediatamente y tales que la experiencia las justifica. Veremos, además, que el *método*, combinado con el *principio de la independencia de las reacciones*, es capaz también de dar cuenta de los procesos químicos más complicados.

Y si estos extremos han de resultar claros de lo que tenemos que exponer, ¿cómo podría afirmar el Dr. Walker, en justicia, que el método matemático sea asunto *poco recomendable* a los estudiantes de *Química*?

Quizá haya influido en esta conclusión de Walker la de Stuart Mill, quien afirma en su *Lógica* que, por ser la *Química* una ciencia harto compleja, no puede, ni tiene razón de ser, la aplicación a ella de la *matemática*, cuyas leyes generales y necesarias sólo pueden adaptarse a lo medible o comparable cuantitativamente.

No discutiremos esta sentencia de Mill, nosotros que no entendemos de alta filosofía, pero sí opondremos a éste y a Walker el hecho, bien sabido por el último, de que la *química moderna* se encamina por el derrotero de la *especulación matemática*; y tiene el ejemplo en su propio colega y compatriota Mellor, quien aboga por la introducción en vasta escala de los procedimientos matemáticos en el estudio de la química, hasta el punto de que alguna de sus obras pudiera considerarse como una continua aplicación a esta ciencia de los procedimientos del cálculo infinitesimal. Y aun habría que añadir, como refuerzo, que nuestras Universidades, en que todo progreso tiene sectarios y diligentes ejecutores,

deben haberlo comprendido como Mellor, al estatuir nuevas disciplinas matemáticas exigibles a los alumnos del doctorado en ciencias químicas.

Quedémonos, pues, en tan honrosa compañía y sumemos nuestro débil esfuerzo al de los varones ilustres que acrecientan la química con nuevos y más sólidos conocimientos.

II

Método basado en el conocimiento de la atomicidad

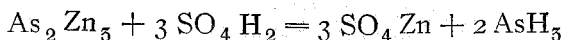
El método más generalmente seguido para establecer las fórmulas de reacción es el que se apoya en el conocimiento de la *atomicidad* o *cuantivalencia* de los *elementos*, en la de los *radicales* y en la *basicidad* de los *ácidos* o grados de *acidez* de las *bases*, si bien esto último viene a ser en cierto modo una consecuencia de lo primero (la atomicidad).

Veámosla en acción estudiando a la luz de la *cuantivalencia* las mismas reacciones (y acaso algunas más) que nos ocuparon en nuestro anterior artículo arriba citado.

1.^a Preparación del hidrógeno arseniado gaseoso— AsH_3 —, descomponiendo el arseniuro de zinc — $\text{As}_2 \text{Zn}_3$ — por el ácido sulfúrico — $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

El arsénico es trivalente, el zinc divalente y el ácido sulfúrico dibásico, lo que quiere decir que tiene dos átomos de hidrógeno susceptibles de cambiarse por otros dos de metal monovalente, o por uno de metal divalente; de aquí se deduce que cada átomo de zinc puede desalojar a los dos de hidrógeno en la molécula de a. sulfúrico, y como hay tres átomos de zinc en el arseniuro se necesitarán tres moléculas de a. sulfúrico para desalojarlos de su combinación con el arsénico, quedando éste al pronto en libertad; pero el hidrógeno naciente procedente del ácido sulfúrico se combinará con el metaloide arsénico en la proporción de uno

de éste para tres de hidrógeno, y como hay dos átomos de arsénico, éste absorberá los seis átomos de hidrógeno puestos en libertad para producir dos moléculas de arseniuro trihídrico. En tal virtud, la reacción será:

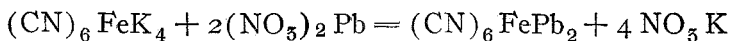


como habíamos obtenido por las ecuaciones atómicas (pág. 12, 1.º, art. citado).

2.ª El ferrocianuro de potasio $(\text{CN})_6 \text{FeK}_4$ en presencia del nitrato plúmbico $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$, reaccionan. Según Bertholet, porque se forma un ferrocianuro de plomo y hierro $(\text{CN})_6 \text{FePb}_2$ que es insoluble; o de acuerdo con el principio del trabajo máximo, como piensa Berthelot.

El radical $(\text{CN})_6$ es hexabásico, y está saturado por un átomo de hierro (divalente por lo común) y 4 de potasio, formando el ferrocianuro potásico $(\text{CN})_6 \text{FeK}_4$. Ahora bien, la parte que no cambia en la reacción es $(\text{CN})_6 \text{Fe}$, que funciona como radical tetratómico $(\text{CN})_6 \text{Fe}^{\text{IV}}$ y que se denomina *ferrocianógeno*.

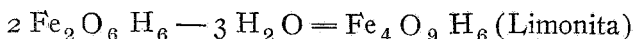
El ácido nítrico NO_3H es monobásico; para actuar sobre un elemento monoatómico como el sodio Na, p. ej., basta que substituya su hidrógeno por el sodio, formándose $\text{NO}_3 \text{Na}$, nitrato sódico; pero si actúa sobre un metal diatómico como el plomo Pb, tienen que intervenir dos moléculas de ácido $2 \text{NO}_3\text{H} = (\text{NO}_3)_2 \text{H}_2$, que al actuar sobre el plomo, producen $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$, desalojando a los H_2 de hidrógeno. Debiendo ahora substituir el plomo al potasio K_4 del ferrocianuro potásico, necesitaremos dos moléculas de nitrato plúmbico con objeto de tener plomo suficiente para la substitución total; encontrándonos ahora con 4 grupos del radical ácido NO_3 y 4 átomos de potasio K libertados por la substitución, se unirán en virtud de la afinidad, originando 4 moléculas de nitrato de potasio $4 \text{NO}_3 \text{K}$, luego la reacción será:



que es la misma obtenida por el cálculo algebraico (pág. 13, 2.º, Arch., Mzo.).

3.ª Explicar la constitución de la *limonita* $\text{Fe}_4\text{O}_9\text{H}_6$, sabiendo que deriva del hidrato férrico normal $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{H}_6$ por pérdida de agua — H_2O — y sucesiva condensación molecular.

Como la limonita contiene *cuatro* átomos de hierro, debe provenir de dos moléculas de hidrato férrico que contienen 4 átomos de hierro, 12 de hidrógeno y 12 de oxígeno $2\text{Fe}_2\text{O}_6\text{H}_6$; habiendo 9 átomos de oxígeno y 6 de hidrógeno en la limonita, deben haberse desprendido 3 átomos de oxígeno y 6 de hidrógeno, proporción adecuada para formar *tres* moléculas de agua, por tanto la reacción debe ser:

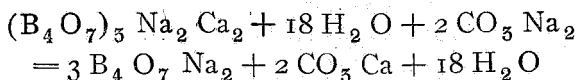


Idéntica a la obtenida por cálculo algebraico (de la pág. 14, Arch., Mzo., 1916). Una explicación análoga justificaría las siguientes reacciones:

- a) $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{H}_6 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (Goetita);
- b) $\text{Mn}_2\text{O}_6\text{H}_6 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (Manganita);
- c) $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (Díasporo);
- d) $4\text{PhO}_4\text{H}_5 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{P}_4\text{O}_{15}\text{H}_6$ (Acido polifosfórico de Fleitmann);
- e) $10\text{PhO}_4\text{H}_5 - 9\text{H}_2\text{O} = \text{P}_{10}\text{O}_{31}\text{H}_{12}$ (Acido polifosfórico de Henneberg).

4.ª Preparar el *bórax* $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ partiendo de la *boronatrocalcita* $(\text{B}_4\text{O}_7)_5\text{Na}_2\text{Ca}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$. Se ve que el radical B_4O_7 del borato, es común a éste y a la boronatrocalcita, solo que en ésta entra triplicado, lo que muestra la existencia en el mineral de bastante radical ácido para constituir tres moléculas de bórax, pero no habiendo en aquél más que dos átomos de *sodio*, deberemos agregar una substancia que suministre los *cuatro* átomos de *sodio* que necesitamos; al propio tiempo será menester desalojar los *dos* átomos de *calcio* de la boronatrocalcita, y fijar este calcio,

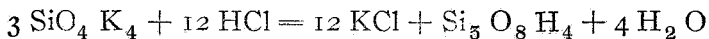
si es posible. Ese fin, lo conseguiremos añadiendo a la solución del mineral otra, en cantidad de *dos* moléculas de *carbonato sódico*, pues que el anhidrido, dibásico, puede en la proporción citada constituir *carbonato de calcio* insoluble. La reacción será por tanto:



Como el agua — $18 \text{H}_2\text{O}$ — de cristalización no toma parte en el proceso, puede suprimírsela. La reacción es idéntica a la hallada por el cálculo (pág. 15, pub. citada).

5.^a Preparar el ácido parasilícico $\text{Si}_5\text{O}_8\text{H}_4$ descomponiendo por un ácido el vidrio soluble — SiO_4K_4 .

Se advierte en seguida que deben entrar en reacción *tres* moléculas de *silicato* para que proporcionen los *tres* átomos de *silicio* necesarios a la formación de la *silice gelatinosa*; esas tres moléculas contendrían: 12 átomos de potasio, que por la acción del *ácido reaccionante* deben pasar al estado de *sal*. Inferimos que eso puede obtenerse agregando a la solución de vidrio soluble *doce* moléculas de ácido clorhídrico. Introducimos así 12 átomos de hidrógeno, de los que sólo *cuatro* se utilizan en el a. parasilícico; hay también un excedente de *cuatro* átomos de *oxígeno* en el silicato empleado; esos cuatro átomos de *oxígeno* y ocho de *hidrógeno* reaccionan para formar agua. Por tanto, la reacción será:

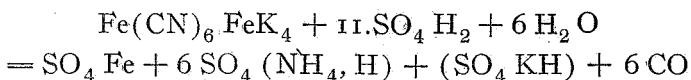


(idéntica a la de la pág. 15, 3.^o).

6.^a Explicar la reacción que produce el *óxido de carbono* — CO — descomponiendo una solución de *ferrocianuro de potasio* $(\text{CN})_6 \text{FeK}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ por el ácido sulfúrico $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

Inferimos que deben producirse tres sulfatos: el de hierro, el de potasio y el de amonio, a causa de la descomposición que el calor necesario para la marcha de la reacción ejerce sobre el cianógeno del ferrocianuro. Habiendo seis grupos cianógenos en la *sal reaccionante*, sus seis carbonos deben pasar al estado de

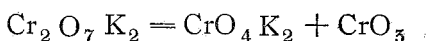
óxido; el oxígeno necesario para ello sólo pueden suministrarlo otras tantas moléculas (6) de agua que aportan 12 átomos de hidrógeno, y como en la reacción no se producen ni nitrógeno, ni hidrógeno libres, éstos entrarán en combinación entre sí y con el ácido sulfúrico. Necesitaremos, pues, de este último *cuatro* moléculas para salificar el *potasio*, *otra* para salificar el *hierro*, y *seis* más del mismo ácido para salificar en parte la combinación que contraigan el *nitrógeno* de las *seis* moléculas de *cianógeno* y el *hidrógeno* de las *seis* de *agua*, y de parte del combinado con el $\text{SO}_4 \text{H}_2$ y desalojado parcialmente, y en tal virtud, la reacción podremos formularla como sigue:



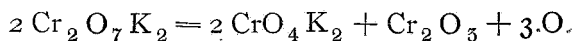
(Véanse en la pág. 16 algunas consideraciones sobre esta reacción. Arch., Marzo, 1916.)

7.^a Estudiando la acción del calor sobre el *bicromato potásico* $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{K}_2$, se observa que hay formación de $\text{CrO}_4 \text{K}_2$ *cro-*
mato potásico, óxido crómico — $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ y *desprendimiento de*
oxígeno — O_2 .

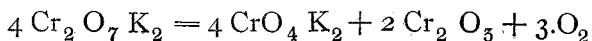
Si admitiéramos que sólo una molécula de bicromato experimenta la descomposición indicada, se tendría:



pero como este último cuerpo no se produce, inferimos que será más de una molécula la que la sufre; sean ellas *dos*, vendría:



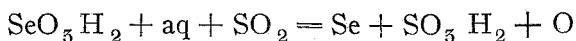
Esta reacción daría cuenta de los hechos observados; pero como la molécula tiene dos átomos o volúmenes, debemos duplicar cantidades, para que 3 O pase al estado molecular, sin que se altere la relación de igualdad, que por tal hecho viene a ser:



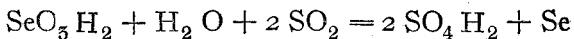
de acuerdo con lo que obtuvimos por las ecuaciones atómicas (pág. 17).

8.^a Preparación del *selenio*: Se obtiene descomponiendo por una corriente de *anhidrido sulfuroso* — SO_2 — el *ácido selenioso* $\text{SeO}_3 \text{H}_2$ disuelto en *agua* — *aq.* Hay producción de *ácido sulfúrico* — $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

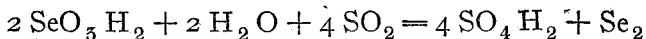
Si se admite que una sola molécula de $\text{SeO}_3 \text{H}_2$ sufra la descomposición, se tendría:



pero como no se observa que se produzca oxígeno libre, no puede ser ésta la verdadera reacción; habrá, pues, que emplear más gas sulfuroso, y hacer intervenir el agua, porque el oxígeno debe entrar en el segundo miembro en número par de átomos, a causa de que el único producto oxigenado que se forma es el a. sulfúrico. Por otra parte, éste debe producirse en cantidad mayor de una molécula, de modo que no habiendo bastante hidrógeno en el a. selenioso para constituirlo, debemos tomarlo del agua introducida. Estas consideraciones nos llevan a la fórmula



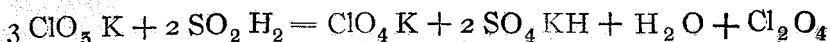
pero, para satisfacer la teoría, escribiremos:



9.^a El *peróxido de cloro* — $\text{Cl}_2 \text{O}_4$ — se prepara por la acción del *ácido sulfúrico* $\text{SO}_4 \text{H}_2$ sobre el *clorato de potasio* — $\text{ClO}_3 \text{K}$. Se producen, además, *perclorato* $\text{ClO}_4 \text{K}$ y *sulfato ácido de potasio* $\text{SO}_4 \text{KH}$ y *agua* $\text{H}_2 \text{O}$.

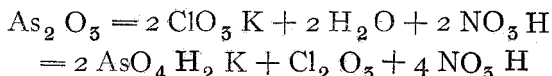
En razón a los productos clorados que han de formarse, inferimos que son necesarias, a lo menos, tres moléculas de clorato, de las cuales una pasará a perclorato, tomando oxígeno de las otras; de éstas se formará el peróxido de cloro, y como hay dos átomos de potasio no invertidos todavía, éstos desalojarán la mitad del hidrógeno de dos moléculas de a. sulfúrico para formar

otras tantas de sulfato de ácido; el hidrógeno desalojado, con un átomo de oxígeno no empleado todavía, forma el agua; por tanto, la reacción podrá formularse así:



10.^a *Obtención del anhídrido cloroso* $\text{Cl}_2 \text{O}_5$. Se hace actuar el *a. nítrico* $\text{NO}_3 \text{H}$ y el *agua* $\text{H}_2 \text{O}$ sobre una mezcla de *clorato de potasio* $\text{ClO}_3 \text{K}$ y *anhídrido arsenioso* $\text{As}_2 \text{O}_5$; éste puede reemplazarse por el *azúcar de caña*. Tales cuerpos funcionan como reductores. Se forman, además, *arseniato monopotásico* $\text{AsO}_4 \text{H}_2 \text{K}$ y *a. nítrico* $\text{NO}_3 \text{H}$ (Wilde, pág. 260).

Como no hay más compuesto amoniacal producido que el arseniato, de la fórmula de éste y de la del anhídrido arsenioso, inferimos que *una* molécula de éste origina *dos* de aquél. Inversamente, necesitaremos dos moléculas de clorato para suministrar el cloro necesario a la formación del anhídrido $\text{Cl}_2 \text{O}_5$. El hidrógeno necesario para formar la sal ácida $\text{AsO}_4 \text{H}_2 \text{K}$, debemos tomarlo del agua, la cual debe entrar con dos moléculas que también suplirán el oxígeno que falta para la constitución del arseniato. Por tanto, la reacción será:

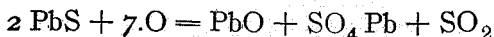


El *a. nítrico* en esta reacción parece actuar por mera presencia.

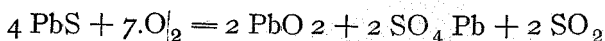
11.^a En la tostación de algunos sulfuros, como el de plomo, no se desulfura simplemente el metal, sino que ocurren reacciones más o menos complicadas. Con la galena hay formación de óxido — PbO — y sulfato — $\text{SO}_4 \text{Pb}$ — plúmbicos con desprendimiento de gas sulfuroso — SO_2 .

Habrá que tomar lo menos dos moléculas de sulfuro plúmbico — 2SPb . La cantidad de oxígeno debe ser tal, que baste para convertir en óxido la mitad del plomo del sulfuro, si tomamos de éste dos moléculas, y hacer pasar la otra mitad al estado de sulfato; a más, la mitad del azufre del sulfuro debe pasar al

estado de gas sulfuroso. Luego la cantidad total de oxígeno viene de considerar que se gasta *un* átomo para formar el *óxido*, *dos* para la formación del *gas sulfuroso* y *cuatro* para la del sulfato, es decir, *siete*. De aquí la reacción:



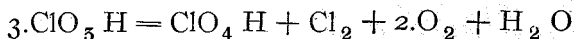
que duplicaremos para que el oxígeno aparezca en su forma molecular:



(Véase más sobre esta reacción en el número de marzo, 1916, del Archivo, págs. 24 y 25.)

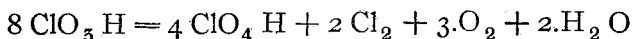
12.^a Cuando la concentración del *a. clórico* ha llegado al grado que indica la fórmula $\text{ClO}_5 \text{H} + 7 \cdot \text{H}_2 \text{O}$, se ha alcanzado el máximo; pues si se intenta concentrarlo más, se descompone en $\text{ClO}_4 \text{H}$, Cl_2 , O_2 y $\text{H}_2 \text{O}$, y lo mismo ocurre si se le somete a la acción del calor. Para darnos cuenta de esta reacción, partiendo del ácido teórico $\text{ClO}_5 \text{H}$, discurrimos de este modo.

La cantidad de *cloro* que a lo menos habrá entre los productos del proceso es *tres* átomos, cloro que debe suministrar el *a. clórico* que va a someterse a la descomposición, luego necesitamos *tres moléculas* de *a. clórico*, éstas contienen nueve átomos de *oxígeno* y *tres* de *hidrógeno*; de estos últimos *uno* entra en el *a. perclórico*, los otros *dos* deben pasar al estado de agua, y el oxígeno y cloro excedentes quedan en libertad:



Esta reacción podemos aceptarla en tanto que no sepamos las proporciones relativas en que se originan estos productos.

Pero si la proporción fuera otra y tal cual se desprende de la reacción de Joannis

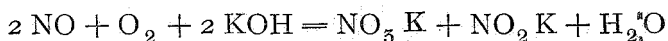


tendríamos que formular ésta, y para ello el camino más seguro

sería el de recurrir a las ecuaciones atómicas, como se explicó en las págs. 25 y 26.

13.^a Un procedimiento para la *obtención de los nitritos* se cimenta en la acción del *oxígeno* — O_2 — sobre el *bióxido de nitrógeno* — NO — en presencia de un *álcali* — HOK (Miero). Se producen nitrato, $NO_5 K$, y nitrito $NO_2 K$ potásicos y agua H_2O .

Si admitimos que se origina solamente un molécula de cada uno de los productos, necesitaremos emplear *dos* moléculas de NO para procurarnos el nitrógeno que ha de pasar a formarlos; los *seis* átomos de oxígeno que entran en ellos, así como los *dos* de potasio y los *dos* de hidrógeno, deben suministrarlos las dos moléculas de NO de que se habló, *dos* de hidrato potásico y *una* de oxígeno; con lo que la reacción sería:



Si las proporciones relativas del nitrato y del nitrito fueran otras, la reacción correspondiente se buscaría de un modo fácil y seguro por las ecuaciones atómicas (págs. 28-31).

14.^a Para obtener el *antimonio* en pequeño, aconseja Polracci hacer una *mezcla íntima* de *sulfuro*, *nitro* y *carbón*, introducirla en un crisol y calentarla al rojo; se obtiene un régulo de *antimonio* en el fondo del crisol y una escoria de *sulfato* y *carbonato potásicos*; hay desprendimiento de los gases: CO_2 , CO y N_2 .

La fórmula del *sulfuro* es: $Sb_2 S_5$; debiendo pasar el azufre al estado de sulfato y habiendo *tres* átomos de S , deben producirse *tres* moléculas del sulfato potásico: $3 SO_4 K_2$. Por otra parte, una porción del carbón pasa al estado de CO_2 , otra al de CO y otra forma $CO_3 K_2$. El potasio y oxígeno necesarios debe suministrarlos el nitro $NO_3 K$, cuyo nitrógeno se desprende. Ahora bien, suponiendo que no se forme más que una molécula de carbonato, las tres de sulfato y ella contendrán *ocho* átomos de potasio K , que provendrán de otras tantas moléculas (*ocho*) de $NO_3 K$. Estas suministrarán 24 átomos de *oxígeno*, de los cuales

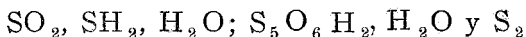
15 se invierten en la formación de las dos sales, el resto (9) se empleará en formar los dos óxidos del carbono; ese oxígeno sería suficiente para constituir 3 moléculas de CO_2 y otras tantas de CO, o 4 de CO_2 y 1 de CO, o 2 de CO_2 y 5 de CO, etc., de modo que la reacción puede formarse:

- a) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{NO}_3\text{K} + 3\text{C}_2$
 $= 3.\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2 + 3\text{CO}_2 + 3\text{CO} + 4\text{N}_2$
- b) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{NO}_3\text{K} + 5\text{C}$
 $= 3.\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2 + 4\text{CO}_2 + \text{CO} + 4\text{N}_2$
- c) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{NO}_3\text{K} + 7\text{C}$
 $= 3.\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2 + 2\text{CO}_2 + 5\text{CO} + 4\text{N}_2$

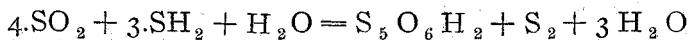
Puede consultarse el tomo 78, págs. 97 y sig. de los Anales de la Sociedad Cien. Arg., 1914, para ésta y otras reacciones.

15.^a *Reacción de Wackenroder*. Este químico afirma que, cuando reaccionan en frío los gases sulfuroso y sulfhídrico húmedos, hay formación de ácido pentatiónico, agua y precipitación de azufre extremadamente dividido.

Las fórmulas de las substancias son:

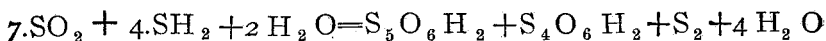


Si los gases se humedecieran con una molécula de agua, se advierte que los productos formados deben contener, cuando menos, *siete* átomos de azufre y otros tantos de oxígeno, luego ni una ni dos moléculas de cada uno de los gases basta para formular la reacción, tomando 3 de SO_2 y 3. de SH_2 tendríamos bastante oxígeno para formar el a. pentatiónico e hidrógeno sobrante que no podríamos quemar por falta de oxígeno para constituir agua y precipitar azufre, pero con una molécula más de SO_2 podría realizarse lo que vamos buscando. De este análisis se infiere que la reacción mínima será:



Otros químicos dicen que también se produce ácido tetra-

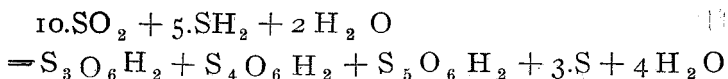
tiónico — $S_4O_6H_2$. Para darnos cuenta de esta nueva reacción, notaremos que los gases reaccionantes deben suministrar por lo menos 11 átomos de azufre y 12 de oxígeno, lo que nos llevaría a ensayar con *seis* moléculas de gas sulfuroso $6SO_2$ y *cinco* de sulfhídrico, $5H_2S$; como así quedarían *seis* átomos de hidrógeno que no podrían quemarse, inferimos que hay que aumentar la proporción de gas sulfuroso; pero, ¿en qué grado? Si tomamos 8 moléculas, encontramos que hay oxígeno excedente que se desprendería sin emplearse, hecho que contrariaría a la experiencia. Si tomamos *siete* moléculas, echamos de ver que faltaría oxígeno, pues dispondríamos sólo de dos átomos de O para quemar *seis* de hidrógeno. Pero hemos considerado que la cantidad de agua que humedecía los gases era de una sola molécula, mas ahora, habiendo aumentado la proporción de los flúidos, parece natural admitir que su contenido en agua haya seguido la misma variación a fin de conservar una composición casi estable a la masa reaccionante. Por otra parte, no debemos olvidar que los ácidos tiónicos no pueden producirse sino en el seno de los gases húmedos; esta consideración nos lleva a introducir en la masa gaseosa otra molécula de agua. Considerando, además, que si rebajamos en una molécula el gas SH_2 eliminamos *dos* átomos de hidrógeno de los *seis* que teníamos, quedarían *cuatro* para combinarse con los *dos* átomos de oxígeno de que se disponía. Esto formaría *dos* moléculas de *agua* sin que la eliminación comporte más diferencia que la de aminorar la cantidad de azufre precipitada. Así la reacción es:



Esta reacción formulada con proporciones equimoleculares de los dos ácidos tiónicos sería susceptible de otra escritura si se conocieran las proporciones relativas en que para una masa gaseosa de composición conocida se produjeran.

Y vamos al caso señalado por otros investigadores, de que también se forma ácido *tritiónico* — $S_3O_6H_2$.

Para que figure este nuevo compuesto entre los productos de la reacción, habrá que aumentar la cantidad anterior de anhídrido sulfuroso en tres moléculas, lo menos, cuyo total aportaría 20 átomos de *oxígeno*. El hidrógeno de los ácidos tiónicos sería 6 átomos que parece podrían suministrarlo *tres* moléculas de *gas sulfhídrico*, pero así la cantidad total de azufre no pasaría de 13 átomos, y como la proporción de *azufre precipitado* parece natural que aumente a medida que aumenta la masa reaccionante y que se acrece el número de ácidos tiónicos producido, y aquí disminuiría, pues sólo podría precipitarse un átomo, y como, por otra parte, los dos átomos de oxígeno excedentes no encontrarían gas sulfhídrico sobre el cual pudieran ejercitar su acción, inferimos que ha de ser mayor la cantidad de gas sulfhídrico. Fácil es ver que hay que añadir dos moléculas, con lo que la reacción será:



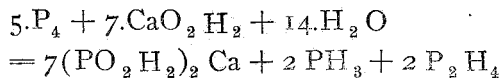
Más sobre esta complicada reacción puede verse en el Archivo, marzo, 1916, págs. 47-62.

16.^a Al preparar el *hidrógeno fosforado gaseoso* por la acción del *fósforo*, P, sobre los *álcalis* y el *agua*, se produce al propio tiempo *fosfuro líquido* y se forma *hipofosfito*. Tratemos de formular esa reacción.

Se sabe que la molécula de fósforo debe representarse por P_4 ; las cantidades obtenidas de PH_3 y $P_2 H_4$ deben ser tales que, sumadas, den un número par de átomos de fósforo; quedará logrado si suponemos que se han obtenido 2 PH_3 y $P_2 H_4$ moléculas; si admitimos que el álcali empleado es el hidrato cálcico $CaO H_2$, el más general y barato, la fórmula del hipofosfito será $(PO_2 H_2)_2 Ca$. La cantidad de éste, obtenido por la reacción, no puede constar de una sola molécula, pues que en tal caso no serían múltiplos de 4 los átomos de fósforo reaccionante, lo que no debe ocurrir, luego debemos suponer la existencia de dos moléculas, cuando menos, de hipofosfito; tendríamos así reaccio-

nando, 2 moléculas de fósforo $2 P_4$ y 2 id. de hidrato $2 CaO_2 H_2$; falta ahora ver qué número de moléculas de agua serían necesarias: habiendo 18 átomos de hidrógeno entre los contenidos moleculares de los fosfuros e hipofosfitos, debemos suponer 9 moléculas de agua de las cuales hay dos contenidas en el hidrato cálcico-reaccionante; habrá, pues, que añadir 7 moléculas: $7 H_2 O$; éstas y las del hidrato implican 9 átomos de oxígeno; pero si computamos el que existe en el hipofosfito supuesto, se ve que sólo alcanza a 8 átomos, luego la reacción no puede formularse con esos números. Necesitamos, por tanto, hacer otra hipótesis sobre el hipofosfito que nos llevaría a variar las cantidades de fósforo, de hidrato y de agua; de modo que para obviar dificultades convendría servirse del cálculo.

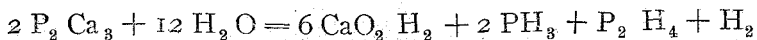
Si queremos proseguir el tanteo, no debemos echar en olvido esta inferencia de las ecuaciones, que el PH_3 debe ser un número par de moléculas y que el agua $H_2 O$ debe serlo también; por otra parte, dicen las ecuaciones que el agua es doble del hidrato. Aprovechando estas indicaciones, llegaríamos a la fórmula de reacción:



17.^a Un modo de preparar el *gas inflamable* consiste en tratar al *fosfuro de calcio* $P_2 Ca_3$ por el *agua* $H_2 O$. Prodúcese, además, *hidrato cálcico* $CaO_2 H_2$, *fosfuro gaseoso* PH_3 , *fosfuro líquido* $P_2 H_4$ e *hidrógeno* H_2 .

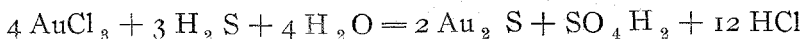
Para formular esta reacción, notemos que el número de moléculas de PH_3 debe ser par, lo que inferimos de la fórmula $P_2 Ca_3$, de modo que si admitimos que la reacción produce *dos* moléculas de PH_3 , *una* de $P_2 H_4$ y otra de H_2 , tendríamos que considerar reaccionando *dos* moléculas de $P_2 Ca_3$, $2 P_2 Ca_3$, y a causa de los 12 hidrógenos de los fosfuros e hidrógeno producidos, *seis* moléculas de $H_2 O$; mas esta agua no bastaría para convertir en hidrato los 6 átomos de calcio, necesitan-

dose otra tanta para ello y para suministrar el hidrógeno necesario a la formación de los fosfuros; por tanto, la reacción será:



18.^a Formular la reacción del *hidrógeno sulfurado* ($H_2 S$) sobre la disolución hirviente de *cloruro áurico* — $AuCl_3$, sabiendo que se produce $Au_2 S$, $SO_4 H_2$ y HCl .

Debiendo pasar parte del azufre del $H_2 S$ al estado de ácido sulfúrico y no pudiendo provenir el oxígeno sino del agua de la disolución, ésta debe ser de 4 moléculas que suministrarán también ocho átomos de hidrógeno. El gas sulfhídrico reaccionante no puede ser una sola molécula, pues que ya se invirtió un átomo de azufre en la formación del ácido sulfúrico; serán, pues, *dos* por lo menos, de las cuales una contribuye con su azufre a la formación del sulfuro de oro; quedarán así libres al pronto los ocho hidrógenos del agua, pues que los dos hidrógenos de la molécula de SH_2 oxidada, entrarán a constituir la del $SO_4 H_2$. Mas al atacar la molécula de SH_2 al cloruro pondrá en libertad su hidrógeno H_2 , y a más, *seis* átomos de *cloro*, Cl , cantidad insuficiente para saturar el hidrógeno libre. De esto inferimos que son más de *dos* las moléculas de SH_2 que reaccionan. Sean en total *tres*, de las que una pasó a $SO_4 H_2$; las otras dos atacarán a *cuatro* moléculas de $AuCl_3$ para formar $2 Au_2 S$, libertando *doce* átomos de *cloro* del cloruro, a causa de que si se representa el cloruro de oro por $AuCl_3$, $2 AuCl_3 = Au Cl_6$, y por tanto $2 Au_2 S$ han provenido de $2 Au_2 Cl_6 = 4 AuCl_3$. Las dos moléculas $2 SH_2$ que han producido esta reacción, pusieron en libertad sus *cuatro* hidrógenos y éstos con los *ocho* anteriores procedentes del agua forman los *doce* hidrógenos necesarios para entrar en combinación con los *doce* átomos de *cloro*. De aquí la reacción:



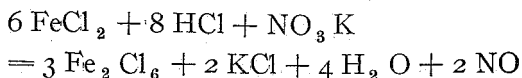
19.^a *Preparación del bióxido de ázoe* — NO . Caliéntase una mezcla de *protocloruro de hierro* — $FeCl_2$, *ácido clorhídrico* —

ClH y *nitrato de potasio* — $\text{NO}_3 \text{K}$. Se obtiene además *cloruro férrico* — $\text{Cl}_6 \text{Fe}_2$, *cloruro potásico* — ClK y *agua* — $\text{H}_2 \text{O}$.

Para formular esta reacción supongamos que ella produjera una molécula de NO y otra de $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$. Esta implica la existencia de dos moléculas de FeCl_2 — 2FeCl_2 y una de $\text{NO}_3 \text{K}$ entre las materias reaccionantes; ahora bien, del oxígeno de este $\text{NO}_3 \text{K}$, se utiliza un átomo (que forma NO), los otros *dos* deben pasar al estado de agua y producirán dos moléculas de ella $2 \text{H}_2 \text{O}$. El *cloro* para transformar el FeCl_2 en $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ debe suministrarlo el ácido clorhídrico reaccionante; para la cloruración de las dos moléculas de FeCl_2 , 2FeCl_2 necesitamos dos átomos de cloro — Cl_2 (puesto que $2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Fe}_2 \text{Cl}_6$), que precisamente serán parte de los que estaban combinados con los *cuatro* de hidrógeno, formando las *cuatro* moléculas de ácido clorhídrico, de cuyo hidrógeno provinieron antes las *dos* moléculas de $\text{H}_2 \text{O}$, $2 \text{H}_2 \text{O}$. Mas el potasio del nitrato $\text{NO}_3 \text{K}$ también debe pasar al estado de cloruro KCl y esto exige una molécula más de a. clorhídrico — HCl . Vemos, pues, que la hipótesis nos lleva por una parte a la existencia de tres moléculas de ácido clorhídrico cuyo cloro queda utilizado, sin poder hacer lo mismo con todo su hidrógeno, y por otra a la de cinco moléculas del mismo ácido, que tampoco tienen utilización completa de sus componentes. Concluiremos, por tanto, que la hipótesis no puede realizarse.

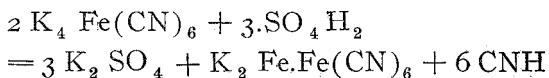
Admitamos ahora que sean *dos* las moléculas de NO que se produzcan — (2NO). Ellas implican la existencia de *dos* moléculas — $2 \text{NO}_3 \text{K}$ — reaccionantes; los cuatro átomos de oxígeno — 4O — que no entran en la constitución de las *dos* moléculas de 2NO , deben pasar al estado de agua, exigiendo, por tanto, *ocho* hidrógenos que han de proveer otras tantas moléculas de a. clorhídrico — 8ClH . Se formarán, pues, *cuatro* moléculas de agua — $4 \text{H}_2 \text{O}$, y habrá *ocho* átomos de cloro — 8Cl — disponibles; de éstos, *dos* se invierten en clorurar el *potasio* — 2KCl — de las dos moléculas $2 \text{NO}_3 \text{K}$. Los seis átomos de *cloro* excedentes bastan para llevar *seis* moléculas de FeCl_2 — 6FeCl_2 al estado

de cloruro férico Fe_2Cl_6 , ya que $6\text{FeCl}_2 + 6\text{Cl} = 6\text{FeCl}_3 = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_6$. Estando así todos los elementos empleados, la reacción debe formularse:



20.^a Formular la reacción del ácido sulfúrico diluido sobre el ferrocianuro de potasio, sabiendo que se forman los compuestos $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Fe.Fe}(\text{CN})_6$ y CNH .

Como el ferrocianuro de potasio tiene por fórmula $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, de ella y de los dos últimos productos que se originan inferimos que deben reaccionar dos moléculas de ferrocianuro, que contendrán los dos átomos de hierro necesarios para que se forme el compuesto, el $\text{K}_2\text{Fe.Fe}(\text{CN})_6$, y ocho átomos de potasio de los que dos quedan invertidos en el ferrocianuro ferroso; restarán seis que han de constituirse en sulfato, exigiendo para ello tres moléculas de a. sulfúrico; por tanto, la reacción debe ser:



Los ejemplos propuestos, entre los innumerables que pueden tratarse, muestran la marcha que podemos seguir para llegar a establecer las ecuaciones químicas de las reacciones, pero no debemos ocultar que en muchos casos se presentan dificultades que nos parecen insalvables usando de este procedimiento.

En tales circunstancias, el método algebraico nos lleva a las fórmulas de reacción por camino más o menos breve, según que el sistema que se origine sea indeterminado o más que indeterminado.

(Véanse al efecto los párrafos V y VI, págs. 17 a 47 de nuestro trabajo citado. Arch., Mzo., 1916.)

(Continuará)

ANGEL PEREZ HERNANDEZ.
