

contrando marcada en ella la imagen ó silueta de una borla de seda en posición invertida ó con flecos hacia lo alto.

Creyendo que la borla terminal de uno de los accesorios habría quedado dentro de la cámara haciendo sombra sobre la placa, desarmó el fondo del aparato y varió el sitio destinado á las placas; trabajo infructuoso, pues la borla se hallaba colgada fuera de la cámara y apoyada en el centro ó parte media de la lente objetiva.

Quiso repetir el ensayo para conocer por experiencia las condiciones de producción del fenómeno, y, al revelar otra nueva placa, volvió á obtener una imagen de la borla, pero en posición natural ó con los flecos colgantes.

Se pide la explicación de estos hechos y la regla para producir á voluntad la imagen derecha ó la invertida, una y otra con dimensiones iguales á la mitad de las de la borla.

Las solución del autor se publicará en el número próximo.

---

### SOBRE LA VARIACION DE LA CONDUCTIBILIDAD DEL ÁCIDO SULFÚRICO CON LA TEMPERATURA, *por Blas Cabrera Felipe.*

1.—Pasando la vista por el inmenso cúmulo de medidas de conductibilidades de electrólitos efectuadas en los últimos veinte años, el campo parece completamente agotado, por lo menos en cuanto se refiere á las disoluciones acuosas, y susceptible únicamente de rectificaciones parciales sin influencia en las grandes líneas de las leyes que rigen estos fenómenos. Sin embargo, no es aventurado el afirmar que sólo conocemos una pequeña región del vasto dominio de esta parte de la electroquímica.

Toda disolución es, en efecto, un sistema químicamente heterogéneo de dos ó más constituyentes, cuyo estado queda definido en función de la presión, la temperatura y la proporción en que existan uno, ó, en general,  $n - 1$  de aquéllos. Si queremos estudiar de una manera completa una propiedad de tal sistema, debemos efectuar tres series, ó, en general,  $n + 1$ , de determinaciones, tomando cada vez como variable independiente una de las arriba citadas. Ahora bien, aun en el caso de las disoluciones acuosas, los resultados que se poseen, muy completos cuando se elige como variable la concentración, son escasos si ésta es la temperatura y casi no existen cuando se hace cambiar la presión.

En la generalidad de las experiencias en que ha intervenido la temperatura, ha permanecido comprendida entre límites muy restringidos é insuficientes para juzgar sobre cuál sea la verdadera ley que rija el fenómeno, por no haberse propuesto sus respectivos autores un estudio especial del problema en cuestión. Sin embargo, su importancia es muy grande.

Ya Arrhenius predijo que todos aquellos cuerpos para los cuales el calor de ionización es positivo deben presentar un máximo de conductibilidad cuando se hace variar la temperatura, confirmando su aserto para los ácidos hipofosfórico y fosfórico, que le presentan á 57° y 78° respectivamente.

Pero la existencia de este máximo parece ser mucho más general que lo que se desprende del razonamiento del físico sueco. Franklin y Krauss, los primeros (1), y más tarde Walden, estudiando la conductibilidad de disoluciones en el amoníaco líquido, la metilamina y el anhídrido sulfuroso líquido respectivamente, desde las más bajas temperaturas hasta la temperatura crítica, denunciaron la presencia constante de un máximo, á partir del cual la conductibilidad decrece rápidamente, siendo muy pequeña para aquel límite: dicho máximo cambia de un electrólito á otro. Este hecho ha sido confirmado de nuevo por Krauss en este mismo año (2) para los alcoholes metílico y etílico, aunque las conductibilidades han sido perfectamente apreciables más allá del punto crítico.

El fenómeno parece, por tanto, completamente general, y si para el agua no ha sido siempre observado, débese sin duda á que su presión crítica es muy superior á la atmosférica, y, por ende, el máximo de conductibilidad de la mayoría de los electrólitos debe corresponder á temperaturas más altas que las de ebullición de las disoluciones bajo dicha presión.

Nuestro objeto es contribuir á llenar este vacío por una larga serie de experiencias. Hemos comenzada éstas por el ácido sulfúrico en disolución concentrada y para el intervalo de temperatura comprendido entre 0° y 100°, sin que los resultados que hoy damos los consideremos más que como una primera aproximación, muy suficiente para hacer comprender el interés de estas investigaciones.

---

(1) P. Dutoit, *Journal de Chimie Physique*, II, pág. 631.—Lehfeld, *Electro-Chemistry*, part. I, 86.

(2) *The Physical Review*, vol. XVIII.

2.—La serie de operaciones que han de practicarse para llenar el plan que nos hemos trazado podemos clasificarlas en dos grandes grupos: determinar la concentración de las disoluciones estudiadas, y medir su resistencia eléctrica á temperaturas variables.

La primera se ha ejecutado hallando por el método del frasco la densidad de las disoluciones, formadas mezclando en proporciones próximas á las deseadas ácido sulfúrico químicamente puro y agua destilada, cuya resistencia medida en el mismo vaso y en las mismas condiciones que la de los electrólitos estudiados era más de un millón de veces mayor y por consiguiente despreciable. La balanza utilizada, sensible á la décima de miligramo, y la caja de pesas, han sido objeto de un cuidadoso estudio previo.

Con la densidad así determinada, y mediante las tablas de Pickering y Marshall, calculamos el tanto por ciento y el número de moléculas de agua por una del ácido sulfúrico monohidratado. En este cálculo existe un punto flaco que conviene señalar: las tablas precitadas están calculadas para 15°, mientras que las densidades fueron medidas á temperaturas un poco superiores. ¿Qué error puede derivarse de aquí? Es difícil presumirlo, pues no conocemos determinación alguna, hecha en condiciones dignas de confianza, del coeficiente de dilatación de las disoluciones concentradas de ácido sulfúrico. Sin embargo, aunque necesariamente debe diferir del del agua, como quiera que ambos son del mismo signo y podemos admitir en una primera aproximación que el coeficiente de variación con la temperatura de la relación de los volúmenes del agua y el ácido es igual á la diferencia de los coeficientes de dilatación, ya en sí pequeños, el error que puede derivarse, y á que hacíamos referencia, no es de una cuantía digna de preocupar en este trabajo.

Extrañará, quizás, que hayamos referido la concentración al número de moléculas-gramos del disolvente ( $H_2O$ ) en una del electrólito ( $SO_4H_2$ ). Esta notación es análoga á la utilizada por Dutoit (moléculas-gramos del electrólito en una del disolvente), que no hemos seguido por ser la indicada más conveniente para la representación gráfica en el caso actual. Por lo demás, ambas tienen la ventaja, señalada por aquel autor, de no cambiar con la temperatura, ventaja de la cual no participa la notación corrientemente utilizada (moléculas-gramo por litro).

3.—Respecto de la determinación de las resistencias, el primer

problema era la elección del método que habíamos de seguir. Mucho se ha discutido sobre este punto y no hemos de describir aquí los numerosos procedimientos utilizados; baste decir que hemos elegido, después de consultar una gran mayoría de las memorias en que esta cuestión se ha tratado, el método del puente con corriente alterna. Para tal elección nos hemos apoyado, principalmente, en ser éste el único procedimiento que permite operar con cantidades relativamente pequeñas del electrólito, asegurando, por ende, una temperatura uniforme en toda la masa.

Pero aun dentro de él cabe operar, bien en la forma indicada por Kohlrausch, utilizando corrientes alternativas y el teléfono, bien con corriente continua, cambiando su dirección por medio de un conmutador mecánico de velocidad variable, y que, al propio tiempo, cierra, siempre en la misma dirección, el circuito de un galvanómetro balístico. Este último fué puesto en práctica primero por Mac Gregor y Fitzpatrick, y más tarde por Whetham.

Un estudio preliminar nos demostró que, por lo menos con los aparatos y velocidades que pudimos utilizar, el método de Mac Gregor es superior al de Kohlrausch siempre que la resistencia que se mide es grande, del orden de los 700 ohmios, mientras que para resistencias pequeñas, como las que eran objeto de este estudio, este último da resultados más concordantes que el primero.

El conmutador rotatorio de que nos servíamos estaba formado por un disco de ebonita, en cuyas dos caras opuestas se fijaron dos series de contactos de latón que comunicaban con cada uno de los vértices del puente, y sobre los cuales frotaban escobillas ligadas á los polos de una batería de acumuladores. En la llanta del disco existían otros contactos encargados de cerrar el circuito del galvanómetro.

El número de inversiones por vuelta se elevaba á doce, y el movimiento de rotación se le comunicaba un motor de gran velocidad por una correa sin fin. De esta suerte, el número de vueltas del disco, registradas eléctricamente por un cronógrafo, pudo variar entre 6 y 16 por segundo, con lo cual la frecuencia de las inversiones de la corriente en el puente cambiaba entre 72 y 192.

Para el método de Kohlrausch empleábamos una pequeña bobina de inducción con interruptor de martillo, cuya frecuencia bastaba para producir un sonido musical bastante alto que no medimos. También ensayamos el empleo de un diapason eléctrico; pero los resultados obtenidos fueron peores que con el interrup-

tor indicado. El teléfono era un modelo de Hartmann y Braun.

Con estas disposiciones hicimos varias series de medidas con el fin de formar criterio sobre el particular. En primer término, variamos la velocidad del conmutador descrito, para averiguar la más conveniente, que resultó estar comprendida entre 11 y 12 revoluciones por segundo. Á continuación medimos por ambos procedimientos varias resistencias, de las cuales unas oscilaban alrededor de 700 ohmios, constituidas por una disolución de  $\text{SO}_4\text{Zn}$  con electrodos de zinc amalgamado, y otras, formadas por los mismos electrólitos en estudio, tenían una resistencia próximamente de 4 ohmios. Los resultados que transcribimos están tomados á capricho de los datos así obtenidos:

RESISTENCIA DE 700 OHMIOS		RESISTENCIA DE 4 OHMIOS	
Mac Gregor.	Kohlrauchs.	Mac Gregor.	Kohlrauchs.
581,0	582,0	434,0	445,0
583,0	585,0	438,0	346,0
581,5	583,5	442,0	446,0
582,0	580,5	444,0	445,0

En vista de ellos no era difícil decidirse, teniendo en cuenta el orden de magnitud de las resistencias con que habíamos de operar. Además, es digno de hacer constar que casi siempre obteníamos en el teléfono silencio absoluto ó un minimum de sonido muy claro en un espacio de hilo que no se extendía más de un milímetro.

4. —La naturaleza del problema investigado indica la necesidad, ó la conveniencia al menos, de adoptar un vaso electrolítico provisto de termómetro. Dificultades de momento nos obligaron á utilizar dos vasos que no cumplieran con dicha condición: uno en forma de U, con electrodos horizontales, para las concentraciones pequeñas, y otro en H perfectamente cerrado, para las concentraciones grandes. Los electrodos del primero estaban platinados por el constructor, ignorando el procedimiento que para ello se habrá seguido; los del segundo se platinaron según la fórmula de Lummer y Kurlbaum, que es sabido suministra los mejores resultados. Sus constantes respectivas se determinaron con el auxilio de los mismos electrólitos objeto de nuestras investigaciones, tomando como valores fundamentales los dados por Kohlrausch para las disoluciones próximas al máximo de conduc-

tibilidad. Los logaritmos de estas constantes figuran en los cuadros correspondientes.

Para evitar el error que pueda proceder de la falta del termómetro interior al vaso, operamos en la forma siguiente: se colocaba aquél en un baño de petróleo calentado por una corriente eléctrica, intercalando en el circuito un interruptor, con cuyo auxilio, y después de un poco de práctica, era bien fácil sostener una temperatura determinada con un error menor de  $0^{\circ},4$  por tiempo indefinido. Cuando el termómetro colocado en el baño alcanzaba la temperatura deseada, comenzábamos una serie de determinaciones sucesivas, con intervalos de quince minutos, hasta conseguir en dos consecutivas el mismo resultado, en cuyo momento suponíamos la temperatura del electrólito igual á la del baño. Estas determinaciones fueron siempre la media de cuatro lecturas obtenidas moviendo el contacto en opuesto sentido y sin mirar á la escala del puente.

Teniendo en cuenta que este procedimiento se encontraba expuesto á un error, asignando á la temperatura valor superior al que realmente tiene, no obstante el largo tiempo durante el cual la del baño permanecía constante, procuramos cerciorarnos de que este error era suficientemente pequeño para no encubrir la ley que buscábamos, disponiendo las observaciones en la forma siguiente: primero medíamos la relación de brazos del puente para una serie de temperaturas comprendidas entre  $0^{\circ}$  y  $60^{\circ}$  en orden ascendente, trazando una gráfica en papel cuadrículado al milímetro. Á continuación, calentábamos durante un par de horas á  $100^{\circ}$  y procedíamos á determinar aquella relación para las temperaturas entre  $100^{\circ}$  y  $40^{\circ}$  en orden descendente, construyendo también la gráfica correspondiente sobre el mismo papel. Ambas curvas se ligaban con continuidad perfecta, superponiéndose en la porción común.

5.—El puente con que se han ejecutado estas medidas fué objeto de previo estudio para calibrar cuidadosamente el hilo. Este calibrado se ejecutó por el método en J.-A. Harker (1), calculando los resultados directos por el procedimiento de Neumann. El error probable de las correcciones así obtenidas es muy inferior á las diferencias entre las lecturas correspondientes á un mismo punto de las curvas estudiadas.

---

(1) *Proceed. of the Royal Soc.*, IX, 154.

2,675 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Log. C = 4,99776**

T.	Conductibilidades.
0	0,00001767
4,4	1995
11,6	2407
17,0	2700
25,4	3284
31,4	3673
37,4	4047
43,4	4479
49,4	4882
55,4	5385
61,8	5851
68,4	6432
74,8	7100
81,6	7536
87,4	8006

4,760 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Log. C = 4,99776**

T.	Conductibilidades.
3,2	0,00003204
4,4	3589
7,4	3833
11,4	4197
16,4	4659
22,6	5219
28,8	5797
34,4	6495
39,4	6968
45,4	7606
51,6	8385
57,4	8801
63,4	9439
68,8	9971
75,4	10574
80,8	11131
87,4	11813

6,239 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Log. C = 4,99776**

T.	Conductibilidades.
1,4	0,00004003
6,4	4569
11,4	5103
17,0	5524
23,0	6320
31,4	7176
39,4	8075
42,4	8424
48,4	9087
52,4	9494
53,4	9573
59,4	10244
71,4	11221
77,4	11669
90,9	12647

10,099 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Log. C = 4,38474**

T.	Conductibilidades.
10,4	0,00006225
15,6	6900
25,0	8015
33,0	8908
41,0	9750
48,0	10405
55,0	11303
62,0	12344
69,0	13110
76,2	13735
82,0	14199
88,0	14634
88,8	14654

14.451 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Log. C = 4,99776**

T.	Conductibilidades.
0,2	0,00005072
6,4	5790
11,6	6442
16,4	7030
22,6	7643
28,4	8242
35,4	8957
42,4	9668
48,4	10243
56,4	10775
63,4	11333
69,8	11969
77,2	12820
84,4	13284
90,6	13668

14.891 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Lon. C = 4,38474**

T.	Conductibilidades.
0	0,00005065
5,6	5789
11,4	6452
19,8	7396
25,4	8012
33,2	8870
41,2	9695
49,2	10396
57,2	11408
65,2	12123
73,2	12900

22,172 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Log. C = 4.38474**

T.	Conductibilidades.
0,2	0,00004856
6,4	5247
11,6	5726
16,4	6161
22,6	6618
28,4	7088
35,4	7689
42,4	8234
49,4	8717
57,4	9270
65,4	9699
73,4	10183
81,4	10631
89,4	10981

35,344 MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>O**Log. C = 4.38474**

T	Conductibilidades.
0,2	0,00003921
5,6	4271
11,6	4674
16,4	4982
24,4	5475
32,4	6031
40,4	6426
48,4	6882
56,4	7286
63,4	7589
69,8	7816
77,2	8180
84,4	8414
90,4	8627

6.—Como podrá verse en los cuadros numéricos de esta nota y en la figura 1.<sup>a</sup> hemos estudiado ocho disoluciones, cuya concentración ha variado desde 2,657 á 35,344 moléculas de agua por una de

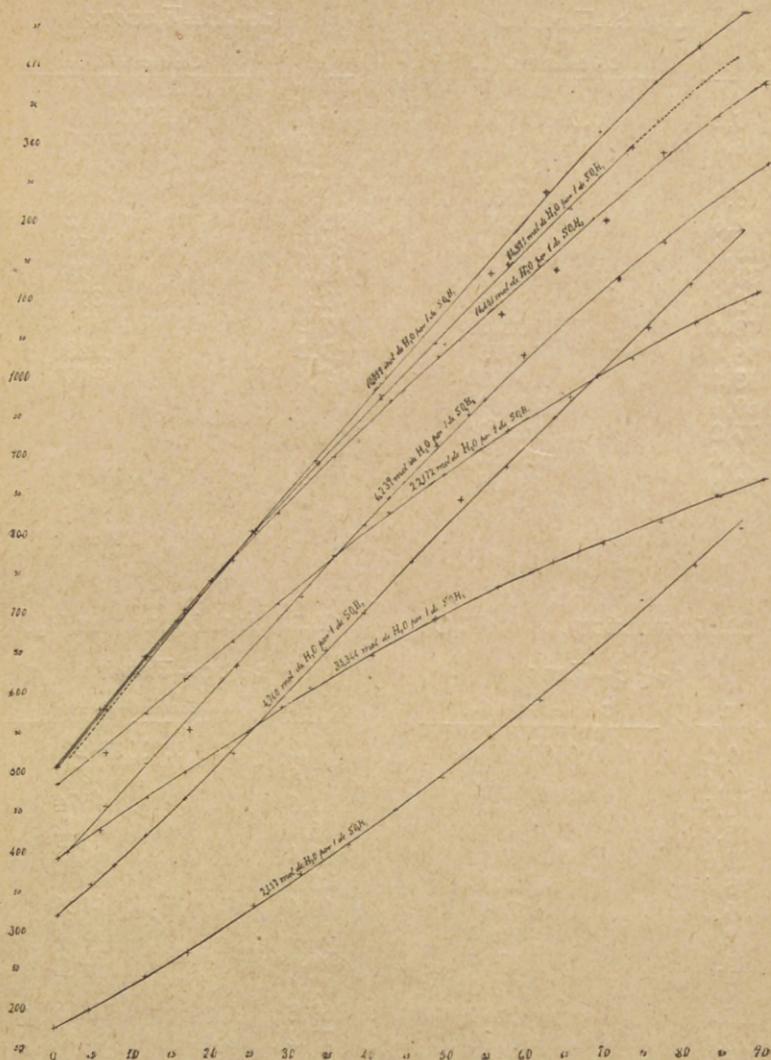


Figura 1.<sup>a</sup>

ácido sulfúrico, determinando la resistencia, la generalidad de las veces, para temperaturas que diferían entre sí en 6° ú 8°.

No obstante las unidades señaladas, puede observarse que en

algunas de estas curvas los puntos distan bastante de la línea trazada por entre ellos; dichas separaciones quizás sean el resultado de la acumulación, en un mismo sentido, de todos los errores referidos, ó también puede denunciar la presencia de alguno que se nos haya escapado.

Es bien digna de notarse la variación que la forma de estas curvas experimenta, á medida que la concentración disminuye. Para concentraciones muy altas, representadas por la primera disolución, la curva tiene su convexidad francamente vuelta hacia el eje de las abscisas y con su curvatura máxima en las temperaturas bajas. En la segunda curva la convexidad citada persiste en la parte inferior, presentándose ya, en la parte superior, una ligerísima, pero no dudosa, concavidad que denuncia la presencia de un punto de inflexión intermedio. Desde la tercera en adelante la convexidad inferior parece haber desaparecido totalmente, mientras que la concavidad superior se acentúa, trasladándose al propio tiempo el máximo de curvatura hacia las temperaturas inferiores.

El conjunto de estas transformaciones puede tenerse en cuenta admitiendo que la curva completa tiene en cada disolución la forma de una S muy prolongada, cuyo punto de inflexión se traslada hacia las temperaturas bajas, á medida que la concentración disminuye. Así, para la primera de las gráficas, dicho punto de inflexión debe encontrarse por encima, pero muy próximo de los  $100^{\circ}$ , para la segunda alrededor de los  $50^{\circ}$ , en la tercera quizá por encima de  $0^{\circ}$ , y en las siguientes se va alejando, para desaparecer de una manera franca en la última.

Con posterioridad á la ejecución del preinserto trabajo, al trazado de las curvas, y aun á la reseña que de él hemos hecho en la sesión anterior ante esta Sociedad, ha llegado á nuestras manos el rumor de una Memoria publicada en los *Proceedings of the Royal Society*, de Londres, tomo LXXI, por W.-R. Bousfield y T.-M. Lowry, que tiene gran relación con nuestras investigaciones, confirmando la interpretación arriba dada al proceso de variación de las curvas, al propio tiempo que constituyen la primera confirmación directa de las ideas teóricas de aquellos físicos.

«Para la mayoría de las disoluciones electrolíticas, dicen (1), el coeficiente de ionización disminuye cuando la temperatura se

(1) *Journal de Physique*, 4.<sup>a</sup>, 5, III-807.

eleva, y el principal efecto de un aumento de temperatura es reducir la cantidad de materias activas en la disolución, efecto que puede ser atribuido á la desaparición gradual del poder ionizante del disolvente. Pero, de otra parte, la conductibilidad para una dilución infinita aumenta siempre. Esto es debido al aumento de la movilidad de los iones, á causa de la disminución de la viscosidad de la disolución. El efecto de la temperatura sobre la conductibilidad equivalente de una disolución electro-lítica queda, por lo tanto, determinado por dos influencias opuestas, y el coeficiente de variación será negativo ó positivo según que la una ó la otra de estas dos influencias predomine.

»Existirá por lo tanto, en general, para un electrólito compuesto, una temperatura que dependa de la naturaleza del disolvente y del cuerpo disuelto, así como de la concentración, para la cual la conductibilidad alcanzará un máximo en el que el coeficiente de temperatura será nulo.

»Á partir de esta temperatura, la conductibilidad disminuye cuando la temperatura baja, por efecto del aumento de viscosidad; disminuye igualmente cuando la temperatura aumenta por efecto de la disminución de ionización,

»Los autores tratan de probar que estos dos brazos de las curvas descendentes presentan un punto de inflexión. No existe ninguna temperatura bien definida para la cual la viscosidad del agua sea infinitamente grande; la curva de conductibilidad para temperaturas muy bajas se aproxima asintóticamente al eje de las abscisas, y como es en un principio cóncava hacia este eje debe presentar un punto de inflexión. Del lado de las temperaturas crecientes, la curva de conductibilidad baja hasta cortar al eje de las abscisas á la temperatura crítica de la disolución. Debe existir igualmente un punto de inflexión.

»De estos dos puntos de inflexión, el primero debe haberse observado frecuentemente en las disoluciones acuosas, porque estas disoluciones dan valores situados de una parte y otra del punto de inflexión.»

Véase cómo queda confirmada de una manera terminante la opinión de los ilustres físicos ingleses, con tanta mayor fuerza cuanto que la inflexión la habíamos señalado antes de tener noticia del referido trabajo.

Respecto á la existencia del máximo, que, como recordábamos en las primeras líneas de esta memoria, fué preconizada por Arrhenius, no aparece dentro de los límites de temperatura en

que operamos; pero tenemos el convencimiento de que se encuentra á una temperatura muy poco superior á  $100^{\circ}$  para las disoluciones más diluidas que hemos estudiado.

Este convencimiento nace principalmente del examen de las gráficas á que nos referíamos más arriba, y que no figuran en esta nota, construidas con la relación de brazos directamente; dichas curvas tienen en el límite sus puntos casi en una horizontal. Además, conviene notar, como una confirmación indirecta de la predicción de Arrhenius, que para disoluciones más grandes, para las cuales según los trabajos de Tomsen y Berthelot el calor de ionización es mayor, la presencia del máximo ha de tener lugar á más bajas temperaturas.

Puede notarse también que el coeficiente medio crece primero con la dilución para disminuir luego, llegando á ser bastante más pequeño que el correspondiente á la disolución más concentrada.

Un hecho digno de tenerse en cuenta igualmente es la separación para altas temperaturas de las tres curvas correspondientes á las disoluciones de 10,099, 14,451 y 14,891 moléculas de agua, que permanecen casi confundidas hasta los  $25^{\circ}$  próximamente. Sobre él volveremos dentro de un instante.

7.—Con el fin de determinar las variaciones de la conductibilidad de la concentración para cada temperatura, trazamos las gráficas de la figura 2, cuyos puntos se han deducido de las anteriormente estudiadas, cortándolas por rectas paralelas al eje de las ordenadas.

En estas curvas puede señalarse, en primer término, la existencia del máximo de conductibilidad, indicado primero por Kohlrausch y confirmado por cuantos luego han estudiado este electrólito, máximo tanto más pronunciado cuanto más elevada es la temperatura. ¿Pero este máximo es único, ó la ley de variación es realmente la que resulta de las gráficas que venimos describiendo?

He aquí una cuestión que no podemos dar por resuelta. El mínimo que parece corresponder á catorce moléculas de agua es una consecuencia inmediata de las curvas en abanico que señalábamos más arriba. Ahora bien: de una parte, su separación de las conductibilidades de dichas disoluciones para las temperaturas elevadas es muy superior á todo error probable; de otro lado, es muy poco un punto solamente para poder afirmar en serio una deformación tanto más extraña cuanto que no corresponde á nin-

guno de los hidratos conocidos ó presumibles del ácido sulfúrico.

En resumen, podemos sacar de este estudio como única consecuencia positiva la existencia del punto de inflexión sospechada

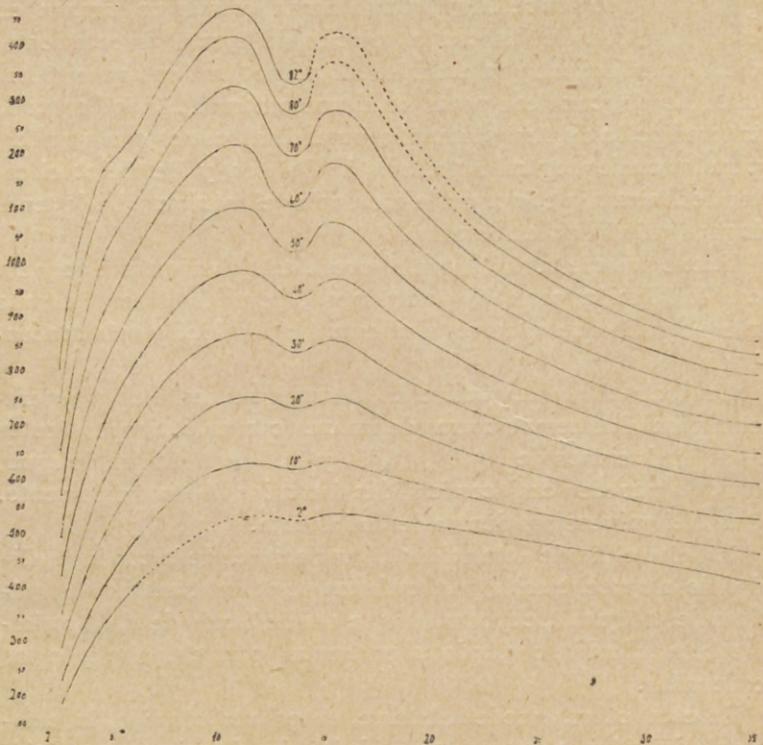


Figura 2.<sup>a</sup>

por los físicos ingleses arriba citados, y como muy probable que dicho punto de inflexión tiene lugar á temperaturas tanto más bajas cuanto más diluido está el electrolito.

(Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias.—Madrid.)

## LA REACCION MICHAILOW: CONJETURAS QUE SOBRE ELLA PUEDEN FUNDARSE, por José R. Carracido.

En los libros en que se indica la reacción mencionada en el epígrafe entre las características de las materias albuminoideas se dan tan pocos detalles, que el operador ha de efectuar mu-